

# **Efeito da acidificação de chorume animal na fração de fósforo disponível para as plantas após aplicação ao solo**

**Joana Rita Viana Prado**

Dissertação para obtenção de Grau Mestre em  
**Engenharia Agronómica**

Orientadores: Doutor David Paulo Fangueiro  
Doutora Maria Odete Torres

## **Júri:**

Presidente: Doutor Henrique Manuel Filipe Ribeiro, Professor auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogais: Doutor Tiago Morais Delgado Domingos, Professor associado do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Doutor David Paulo Fangueiro, Professor auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

2017

---

## Agradecimentos

A realização da presente dissertação contou com o apoio, empenho e encorajamento de diversas pessoas, sem as quais nunca teria conseguido terminar esta etapa e às quais estou extremamente agradecida.

Agradeço ao Professor David Figueiro por tudo o que me ensinou, pelo apoio e disponibilidade ao longo do ensaio e na elaboração da dissertação. À Professora Maria Odete Torres que sempre se mostrou disponível para qualquer esclarecimento e na elaboração desta dissertação.

Ao Professor Ernesto Vasconcelos pela ajuda dada ao longo do ensaio. Às pessoas do Horto de Química Agrícola Boaventura Azevedo, em especial à minha vizinha de ensaio, pela ajuda e boa disposição, Joana Sales. Agradeço ao Engenheiro Miguel Martins, Laboratório 10, que se mostrou disponível e ajudou em todas as etapas laboratoriais.

Aos meus amigos agradeço a amizade e apreço constantes. À Sara Filipa, José Umbelino, Patrícia Gonçalves, Ana Carvalho e Joana Martins o meu muito obrigado, sei que imperativamente posso contar com eles, com o seu apoio e encorajamento incondicional. Um obrigada especial às minhas meninas de mestrado Ana Margarete e Kátia Carrasqueira e aos meninos Luís Souto e Pedro Frias.

Às meninas da Tunassa, um muito obrigado por me terem feito crescer, me terem acolhido e terem tornado o meu percurso académico muito mais especial, Vai Rapariga! Não podia deixar de fazer um agradecimento especial à Nádia, Maguy, Ana Patrícia e às minhas afilhadas Cristiana e Cheila, pela enorme amizade e incentivos constantes.

Um obrigada especial ao Ricardo que se tornou imprescindível na minha vida, que me apoiou e motivou, sempre com uma enorme paciência, amor e compreensão nas horas que foram empregues na dissertação.

E por último, à minha família que sempre me apoiou em todos os momentos e me deu força para completar esta etapa. Em especial à minha mãe, que fez de tudo para que eu tivesse estudos académicos e que é o meu exemplo, ao meu pai, à minha irmã, ao meu sobrinho e ao Tio Miguel e Tia Sandra.

## Resumo

A acidificação do chorume é uma prática cujo intuito de utilização recai sobre a problemática ambiental das emissões de amoníaco. O presente ensaio teve por objetivo verificar o efeito da acidificação do chorume, através de dois aditivos (ácido sulfúrico e sulfato de alumínio), na fração de fósforo disponível no solo. O ensaio foi realizado em vasos com azevém anual (*Lolium multiflorum* L.) num solo franco-argiloso e pobre em fósforo. As modalidades a serem consideradas foram a aplicação de adubo mineral (mistura de sulfato de amónio, dihidrogenofosfato de potássio e cloreto de potássio), chorume de bovino não tratado, chorume acidificado com ácido sulfúrico e chorume acidificado com sulfato de alumínio. Para cada modalidade realizaram-se quatro repetições. A solução de solo de cada vaso foi ainda amostrada e analisada em termos de N e P. Realizou-se, em paralelo, um ensaio de incubação com as mesmas modalidades testadas no ensaio em vasos, a uma escala menor (100 g de solo). Estas amostras foram recolhidas.

No presente trabalho, a acidificação do chorume com ácido sulfúrico permitiu a exportação por parte da planta de 44,4% do fósforo aplicado no solo, enquanto a acidificação com sulfato de alumínio permitiu uma exportação de apenas 30,9% do fósforo aplicado. Esta última modalidade provou ser menos eficiente na disponibilização de P para as plantas, contudo a concentração de P disponível no solo no final do ensaio foi superior neste tratamento em relação ao tratamento com chorume acidificado com ácido sulfúrico.

Os resultados obtidos permitem inferir que a acidificação do chorume com ácido sulfúrico aumenta a disponibilidade de fósforo no solo, mas que no caso do sulfato de alumínio parece haver um efeito retardador da libertação deste elemento. Foi também perceptível que os efeitos benéficos da acidificação na produção da cultura só são visíveis após o primeiro corte.

**Palavras-Chave:** Chorume Bovino, acidificação, ácido sulfúrico, sulfato de alumínio, fósforo disponível

## Abstract

Acidification of slurry is a solution proposed to minimize the environmental problems associated with ammonia emissions from manure. The aim of the present work was to assess the effect of slurry acidification using two different additives on the fraction of available phosphorus in soil. A pot experiment was performed with Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* L.) in a clay soil. The treatments considered were the application of 1) mineral fertilizer (mixture of ammonium sulphate, potassium dihydrogen phosphate and potassium chloride), 2) raw cattle slurry, 3) slurry acidified with sulfuric acid and 4) slurry acidified with aluminium sulphate. Each treatment was 4 times replicated. The soil solution of each pot was sampled and analysed in terms of N and P. An incubation assay with the same treatments was performed in parallel on a smaller scale (100 g soil). These samples were collected monthly.

Our results showed that the acidification of the slurry with sulfuric acid allowed a 44,4% recovery of the soil applied P, against only 30,9% when slurry was acidified with alum sulphate. This latter treatment proved to be less efficient to provide P to plants, however the available P concentration in the soil at the end of the assay was higher in this same treatment.

The results obtained allow to infer that slurry acidification with sulfuric acid increases the availability of phosphorus in the soil, but in the case of aluminium sulphate it seems to delay the release of this element. It is also to report that the beneficial effects of acidification on crop production are only visible after the first cut.

**Keywords:** Cattle slurry, acidification, sulphuric acid, aluminium sulphate, available phosphorus

## Índice

Agradecimentos .....	III
Resumo .....	V
Abstract .....	VI
Índice de quadros .....	IX
Índice de figuras .....	XI
Lista de abreviaturas .....	XIII
1 Introdução .....	1
2 Revisão bibliográfica .....	4
2.1 Pastagens e forragens .....	4
2.1.1 Azevém Italiano ( <i>Lolium multiflorum</i> L.) .....	5
2.2 Pecuária .....	5
2.2.1 Bovinicultura em Portugal .....	6
2.3 Utilização de chorume .....	7
2.3.1 Chorume acidificado .....	12
2.3.2 Emissões gasosas .....	15
2.3.3 Impacto na composição do chorume .....	16
2.4 Fósforo .....	19
2.4.1 Fósforo no solo .....	20
2.4.2 Fósforo na planta .....	23
3 Material e métodos .....	26
3.1 Determinação das caraterísticas dos chorumes .....	26
3.2 Caraterísticas do solo inicial .....	26
3.3 Instalação do ensaio em vasos com azevém .....	27
3.3.1 Modalidades consideradas e condições de temperatura e humidade registadas durante o ensaio .....	27
3.3.2 Acidificação dos chorumes .....	29
3.3.3 Preparação dos vasos .....	29
3.3.4 Pré-germinação e sementeira .....	31
3.3.5 Adubação de cobertura .....	31
3.4 Ensaio de incubação .....	31
3.5 Análise das plantas .....	32
3.5.1 Metodologia aplicada na análise das plantas .....	32
3.5.2 Cálculo da exportação de nutrientes .....	33

---

3.6	Análises de solos .....	33
3.7	Recolha da solução do solo.....	34
3.7.1	Metodologia de recolha.....	34
3.7.2	Análise da solução do solo .....	35
3.8	Tratamento estatístico .....	35
4	Resultados e discussão.....	36
4.1	Resultados obtidos na análise dos cortes de azevém.....	36
4.1.1	Produções do azevém .....	36
4.2	Exportações de nutrientes pelas plantas .....	44
4.3	Impacto das modalidades ensaiadas nas propriedades do solo .....	49
4.3.1	Ensaio de incubação.....	50
4.3.2	Caraterização do solo no final do ensaio em vasos.....	57
4.4	Concentração de azoto e fósforo na solução do solo.....	61
5	Síntese e conclusões.....	67
6	Referências bibliográficas.....	70
7	Anexos .....	XI
7.1	Potássio e fósforo extraíveis pelo método de Egnér-Riehm.....	XI
7.2	Análise estatística dos dados recolhidos na solução de solo .....	XII



## Índice de quadros

Quadro 2.1 – Distribuição do efetivo bovino (N.º) por região agrária (adaptado de INE 2016). .....	7
Quadro 2.2 - Distribuição de explorações agrícolas que produzem estrume e/ou chorume (%) por regiões portuguesas e destino dos efluentes (adaptado de INE 2009). .....	9
Quadro 2.3 - Composição de chorumes de bovinicultura adaptado de Quelhas dos Santos (2015). .....	10
Quadro 2.4 - Efeito da acidificação a pH de 5,5 de chorume suíno, utilizando ácido sulfúrico como aditivo (adaptado de Hjorth et al., 2015). .....	18
Quadro 3.1 - Métodos de análises na caracterização dos chorumes.....	26
Quadro 3.2 - Características do solo utilizado no presente trabalho (adaptado do boletim de análises fornecido pelo Laboratório de solos do ISA). .....	27
Quadro 3.3 - Valores médios de humidade, matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), azoto total (N total), azoto amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), potássio (K), fósforo (P) e pH dos três tipos de chorume bovino (CNT), acidificado com ácido sulfúrico (CAS) e com sulfato de Alumínio (CAA). .....	29
Quadro 3.4 - Processo de determinação da quantidade de água administrada aos vasos com solução mineral (Min), chorume bovino (CNT), acidificado com ácido sulfúrico (CAS) e acidificado com sulfato de alumínio (CAA). .....	30
Quadro 3.5 - Descrição dos parâmetros em consideração para adição de água na incubação. ....	32
Quadro 3.6 - Métodos utilizados nas análises para caracterização do azevém. ....	32
Quadro 3.7 - Métodos utilizados na análise da caracterização dos solos.....	34
Quadro 4.1 - Concentração de macronutrientes nas plantas de azevém em cada corte. Os valores apresentados são a média de 4 repetições.....	40
Quadro 4.2 - Valores médios de pH e condutividade observados no final do ensaio em vasos (n=4) e os valores iniciais de pH e condutividade do solo utilizado. ....	57
Quadro 4.3 - Valores médios de concentração de azoto amoniacal, nítrico, fósforo extraível pelos métodos $\text{CaCl}_2$ e Egnér-Riehm e o potássio extraível observados no final do ensaio nos vasos. ....	58
Quadro 7.1 - Variação dos valores de azoto amoniacal na solução do solo nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 4 repetições.	

.....	XII
Quadro 7.2 - Variação dos valores de azoto nítrico na solução do solo nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 4 repetições.....	XII
Quadro 7.3 - Variação dos valores de fósforo na solução do solo nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 4 repetições.....	XIII

## Índice de figuras

Figura 2.1 - Ciclo do fósforo nas diversas componentes desde a planta até ao solo (adaptado de <a href="http://meioambiente.culturamix.com/natureza/ciclo-de-fosforo-caracteristicas-gerais">http://meioambiente.culturamix.com/natureza/ciclo-de-fosforo-caracteristicas-gerais</a> ).....	21
Figura 3.1 - Disposição das modalidades Min, CNT, CAS e CAA no Horto de Química Agrícola, sendo que as repetições foram dispostas conforme o exemplo referenciado. ....	28
Figura 3.2 - Valores médios de temperatura e humidade recolhidos ao longo do ensaio. ....	28
Figura 3.3 - Recolha da solução do solo, onde é observada a colação das seringas e as duas Rhizon por vaso. ....	34
Figura 4.1 - Evolução da massa verde de azevém obtida em cada modalidade em cada um dos cortes realizados. Os valores apresentados são a média de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à $P < 0,05$ . ....	36
Figura 4.2 - Momentos anteriores ao primeiro (A), segundo (B) e terceiro (C) cortes. Em C, verifica-se que todas as plantas se encontravam no estado vegetativo de espigamento. ....	38
Figura 4.3 - Evolução da massa seca de azevém obtida em cada modalidade em cada um dos cortes realizados. Os valores apresentados são a média de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à $P < 0,05$ . ....	39
Figura 4.4 - Efeito da carência de azoto nas folhas de azevém. ....	42
Figura 4.5 - Exportação de azoto pelas plantas de azevém em cada modalidade para cada um dos cortes considerados e valor total. Valores médios de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à $P < 0,05$ . ....	44
Figura 4.6 - Exportação de fósforo pelas plantas de azevém em cada modalidade para cada um dos cortes considerados e valor total. Valor médio de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à $P < 0,05$ . ....	46
Figura 4.7 - Exportação de potássio pelas plantas de azevém em cada modalidade para cada um dos cortes considerados e valor total. Valor médio de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à $P < 0,05$ . ....	48
Figura 4.8 - Variação do pH do solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à $P < 0,05$ . ....	50
Figura 4.9 - Variação da condutividade do solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à $P < 0,05$ . ....	51

Figura 4.10 - Variação da concentração de fósforo extraível pelo método de  $\text{CaCl}_2$  no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ . ....53

Figura 4.11 - Variação dos valores de azoto amoniacal no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ . .....54

Figura 4.12 - Variação dos valores de azoto nítrico no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ . .....56

Figura 4.13 - Variação dos teores médios de azoto amoniacal na solução do solo, ao longo do ensaio. Destacado com (→) estão as datas da realização dos três cortes e consequentemente a adubação de cobertura nos dois primeiros. ....61

Figura 4.14 - Variação dos teores médios de azoto nítrico na solução do solo, ao longo do ensaio. Destacado com (→) estão as datas da realização dos três cortes e consequentemente a adubação de cobertura nos dois primeiros. ....62

Figura 4.15 - Variação dos teores médios de fósforo na solução do solo, ao longo do ensaio. Destacado com (→) estão as datas da realização dos três cortes e consequentemente a adubação de cobertura nos dois primeiros. ....64

Figura 7.1- Variação dos valores de fósforo extraível pelo método de Egnér-Riehm no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ . .....XI

Figura 7.2- Variação dos valores de potássio extraível pelo método de Egnér-Riehm no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ . .....XI

## Lista de abreviaturas

P	Fósforo
P <sub>o</sub>	Fósforo Orgânico
P <sub>i</sub>	Fósforo Inorgânico
P <sub>total</sub>	Fósforo total
P <sub>ext</sub>	Fósforo Extraível
P <sub>disp</sub>	Fósforo Disponível
N	Azoto
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Azoto amoniacal
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Azoto nítrico
K	Potássio

# 1 Introdução

O aumento da população a nível mundial e a procura por mais alimentos levou à expansão, intensificação, especialização e concentração em pequenas áreas geográficas da agricultura (Tilman et al., 2011). Os níveis de produção atualmente alcançados são atingíveis recorrendo à aplicação de fertilizantes minerais. No entanto, a aplicação de corretivos orgânicos é uma prática comum e ancestral que tem vindo a ser cada vez mais implementada pelo aumento dos custos de fertilizantes minerais (Fangueiro et al., 2013). É ainda referido pelos vários autores que, na parte sul da Europa, genericamente, os solos apresentam baixos teores de matéria orgânica, pelo que necessitam de fertilização que garanta este incremento.

Nos últimos anos, a intensificação da agricultura alargou-se também à pecuária. A pecuária intensiva levou a um crescimento na produção de efluentes animais, razão pela qual o seu tratamento e consequências ambientais têm sido alvo de atenção (Fangueiro et al., 2014; Tilman et al., 2011). O sector da bovinicultura, mais em concreto a produção leiteira, é responsável por uma grande parte da produção de chorume em Portugal.

O uso de chorume está associado a problemas ambientais e de saúde pública e animal (He et al., 2016; Regueiro et al., 2016a), de entre os quais a lixiviação de nitratos e emissões gasosas como amoníaco, dióxido de carbono, óxido nitroso e metano (Hjorth et al., 2015; Kai et al., 2008). Segundo Regueiro et al. (2016a), 80% das emissões de amoníaco na Europa têm origem no sector agrícola. Os autores inferem sobre a importância na redução destas perdas, para mitigar os prejuízos ambientais, e também porque o valor fertilizante do chorume decresce com o aumento das perdas de azoto e pode prejudicar as produções.

Diversas soluções de mitigação foram tomadas com o intuito de atenuar ou suprir estes problemas (Ndegwa et al., 2008). Entre estas destacam-se, alterações na dieta dos animais, mudanças nos tanques de armazenamento, aplicação de chorume em banda e aplicação por injeção no solo (Fangueiro et al., 2014; Webb et al., 2010). Contudo, e apesar de ser notória a redução de emissões de amoníaco, muitas delas encarecem os custos de produção e algumas podem comprometer os níveis de produção (Fangueiro et al., 2015b).

Neste contexto, a acidificação do chorume tem sido uma solução com elevada eficácia na redução das emissões de amoníaco. Não obstante, é capaz de tornar mais solúveis alguns nutrientes e parece retardar a mineralização do azoto, dificultando a sua perda por lixiviação de nitratos (Fangueiro et al., 2015b; Hjorth et al., 2015; Regueiro et al., 2016a). É um método relativamente recente e utilizado à escala real na Dinamarca (Eriksen et al., 2008).

Por razões maioritariamente económicas, o aditivo mais utilizado para acidificação do chorume é o ácido sulfúrico (Eriksen et al., 2008). Contudo, o seu maneio requer cuidado pois trata-se de um ácido forte e a sua utilização leva à formação de espuma e consequentemente libertação de compostos sulfatados voláteis (Regueiro et al., 2016a). Deste modo, novas soluções têm sido estudadas e a que demonstrou ser igualmente eficiente foi o sulfato de alumínio.

A acidificação modifica a composição do chorume pelo que é necessário averiguar quais os efeitos que esta origina na sua composição. O fósforo, indispensável para o desenvolvimento da planta e para garantir elevadas produções (Canfield et al., 2005), é um dos macronutrientes que se torna mais solúvel com a acidificação (Hjorth et al., 2015). Por conseguinte, este elemento pode tornar-se mais facilmente lixiviado pelo aumento na sua disponibilidade.

O objetivo deste trabalho foi inferir o impacto da acidificação de chorumes no seu valor fertilizante, nomeadamente o efeito do aditivo utilizado na disponibilidade de fósforo para as plantas. Para esse efeito, realizou-se um estudo onde se pretendeu avaliar se a utilização de chorumes acidificados com ácido sulfúrico ou sulfato de alumínio condiciona o desenvolvimento foliar pela disponibilidade de fósforo.

Este trabalho teve um contributo significativo para o avanço do estado de arte, uma vez que a informação existente na bibliografia consultada em relação ao tema aqui abordado era muito limitada ou nula.

Neste ensaio consideram-se quatro modalidades, sendo elas 1) testemunha com fertilizantes químicos, 2) chorume não tratado, 3) chorume acidificado com ácido sulfúrico e

4) chorume acidificado com sulfato de alumínio. Foi utilizada uma espécie forrageira com interesse na alimentação animal, o azevém Italiano (*Lolium multiflorum* L.).



## **2 Revisão bibliográfica**

### **2.1 Pastagens e forragens**

As pastagens e forragens são um conjunto de culturas diversificadas cuja produção tem o intuito de alimentar os herbívoros, de entre os quais se destacam os ruminantes. A alimentação destes animais tem por base alimentos grosseiros, designados fibrosos, e os alimentos concentrados (Moreira, 2002). Estes últimos, têm vindo a ser cada vez mais utilizados para garantir que os animais acompanham as crescentes exigências de produtividade e crescimento (especialmente em bovinos e, em foco as vacas leiteiras (Cherney e Cherney, 1998)). Contudo, os alimentos fibrosos, cuja origem são as pastagens e forragens, são de extrema importância na regulação de processos digestivos dos ruminantes (Moreira, 2002).

As pastagens são usualmente utilizadas em sistemas de produção extensivos, sendo constituídas por plantas de estrutura baixa, porte prostrado e com resistência ao pastoreio (Moreira, 2002). As forragens são o conjunto de culturas forrageiras e as pastagens que permitem obter os alimentos para os animais (Freixial e Barros, 2012). Estas têm um papel fundamental para os solos e a sua sustentabilidade, pois fornecem um coberto vegetal (matéria orgânica) que os protege da erosão e permite a renovação de nutrientes (Freixial e Barros, 2012).

Estas ocupam cerca de metade da superfície agrícola utilizada em Portugal, havendo uma distinção regional em regiões como os Açores e o Entre Douro e Minho, onde predominam, e a Madeira e o Algarve, que representam uma reduzida percentagem (Moreira, 2002). Em zonas como o Alentejo e Açores há a predominância de prados e pastagens permanentes, para o pastoreio animal, enquanto as restantes zonas se tratam de prados temporários cuja utilização é maioritariamente para corte e posterior conservação.

Para uma pastagem ser equilibrada necessita de ter gramíneas e leguminosas, estas últimas permitem maior fixação de azoto pela simbiose com bactérias de rizóbio (Freixial e Barros, 2012).

### 2.1.1 Azevém Italiano (*Lolium multiflorum* L.)

Neste trabalho foi utilizado uma espécie pratense, o azevém Italiano (*Lolium multiflorum* L.). É uma gramínea muito utilizada em pastagens de sequeiro em condições mediterrâneas (Freixial e Barros, 2012) e tem elevada palatabilidade e digestibilidade para os animais (Hannaway et al., 1999; Lopes et al., 2006). Tem maior preponderância em zonas como o Entre Douro e Minho (Lopes et al., 2006), contudo adapta-se bem a diversas condições (Moreira, 2002; Tilman et al., 2011)

O intuito da sua utilização, para além de ser uma espécie utilizada usualmente na produção de forragens e silagem, recai sobre a sua capacidade produtiva (Moreira, 2002), cerca de 5 a 7 toneladas de matéria seca (MS)/ha quando o corte é feito no espigamento (Lopes et al., 2006). Moreira (2002) salienta o facto de o azevém apresentar um estabelecimento rápido e vigoroso e que é utilizado com vários cortes. Esta espécie apresenta um elevado valor nutritivo, contudo desvaloriza após o espigamento, razão pela qual o corte deverá ser feito até esta fase do ciclo.

Esta é uma espécie que requer uma fertilização azotada fracionada (Lopes et al., 2006; Moreira, 2002), pois tem uma elevada necessidade em azoto (N), entre 84 e 112 kg N/ha (Hannaway et al., 1999). O azevém é uma espécie capaz de absorver grandes quantidades de N de biossólidos e de corretivos orgânicos (Hannaway et al., 1999), um dos motivos que levou à sua utilização como objeto de estudo.

## 2.2 Pecuária

Na pecuária portuguesa tem sido notório um decréscimo no número de explorações agrícolas com animais bovinos (-18,4%), suínos (-19,0%), ovinos (-14,9%) e caprinos (-12,5%) (INE, 2014).

A pecuária pode ser dividida em dois principais grupos, a produção intensiva e a extensiva. A distinção entre as duas formas é definida segundo o *Decreto-lei nº 81/2013*, 14 de Junho de 2013, como:

- «*Produção extensiva*» a que utiliza o pastoreio no seu processo produtivo e cujo encabeçamento não ultrapasse 1,4 CN (cabeças normais) /hectare, podendo este valor ser estendido até 2,8 CN/hectare desde que sejam assegurados dois terços das necessidades alimentares do efetivo em pastoreio, bem como a que desenvolve a atividade pecuária com baixa intensidade produtiva ou com baixa densidade animal, no caso das espécies pecuárias não herbívoras;
- «*Produção intensiva*» o sistema de produção que não seja enquadrável na produção extensiva.

### ***Pecuária intensiva***

A pecuária intensiva foi sendo desenvolvida como resposta à grande procura alimentar, intensificando a produção animal a fim de se obterem mais alimentos em menos tempo. Contudo trouxe algum desequilíbrio e preocupações no tratamento dos efluentes produzidos (ENEAPAI, 2007). Os efluentes pecuários estão sujeitos a restrições sanitárias para prevenção da presença de agentes patogénicos e proteção das águas subterrâneas e superficiais (Parlamento Europeu e Conselho, 2002; *Portaria* 631, 2009).

Este tipo de manejo animal é responsável pela produção de grandes volumes de efluentes animais utilizados como corretivos ou fertilizantes orgânicos, como o estrume ou chorume.

#### **2.2.1 Bovinicultura em Portugal**

As explorações de bovinos podem ser divididas consoante a finalidade a que se destina, sendo classificadas como (ENEAPAI, 2007): Produção de leite, Vacas aleitantes, Vitelos em vitleiro, Recria e acabamento e Destinadas a fins lúdicos. A distribuição do efetivo bovino varia ao longo das várias regiões de Portugal e pode ser observada no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 – Distribuição do efetivo bovino (N.º) por região agrícola (adaptado de INE 2016).

Região agrícola	Efetivo Bovino - N.º (milhares)
<b>Portugal</b>	1635
Entre Douro e Minho	261
Trás-os-Montes	59
Beira Litoral	79
Beira Interior	76
Ribatejo e Oeste	187
Alentejo	687
Algarve	10
Açores	273
Madeira	4

Entre 1989 a 2009 têm-se verificado alterações no número de efetivos e de explorações, genericamente, verificando-se um decréscimo no número de explorações todavia uma concentração no número de animais (Oliveiras e Nacional, 2009), ou seja, uma intensificação da pecuária.

O presente estudo foi realizado com chorume proveniente de uma exploração leiteira, pois a grande maioria do chorume é oriundo deste setor da bovinicultura. Estas encontram-se distribuídas da seguinte forma (dados de 2006): 47% no Entre Douro e Minho, 19% na Beira Litoral, 14% no Ribatejo e Oeste, 11% no Alentejo, 5% em Trás-os-Montes, 4% na Beira Interior e 0,1% no Algarve (ENEAPAI, 2007). Verifica-se uma intensificação e concentração regional nas regiões da Beira litoral e do Entre Douro e Minho, onde se encontra 66% do efetivo.

## 2.3 Utilização de chorume

Os principais corretivos orgânicos incluem estrumes, chorumes, os biossólidos e os compostos (Quelhas dos Santos, 2015). Os corretivos orgânicos são uma fonte de macro e micronutrientes, no entanto, dada a baixa concentração em nutrientes é necessário a aplicação em maiores quantidades o que pode elevar os custos de produção (De Varennes, 2003).

O chorume é definido como a mistura de fezes e urinas dos animais juntamente com águas de lavagem ou outras, que podem conter desperdícios da alimentação animal ou de camas e as escorrências provenientes das nitreiras e silos (*Portaria 631*, 2009). Pela diversidade de espécies pecuárias e os seus regimes alimentares, assim como a água aplicada nas lavagens, a composição dos chorumes tem uma vasta gama de valores (*Código das Boas Práticas Agrícolas*, 1997; Quelhas dos Santos, 2015).

A fim de se aplicar o chorume de maneira eficiente e com o maior potencial fertilizante, é necessário fazer uma avaliação das suas características químicas e físicas (Fangueiro et al., 2015b). O chorume é uma importante fonte de macronutrientes como o enxofre (S) e o magnésio (Mg), que devem ser tidos em conta quando se elabora o plano de fertilização da cultura. Numa simples aplicação de chorume são fornecidos inúmeros nutrientes ao solo (Fangueiro et al., 2015b). No entanto, este aspeto também pode ser visto como uma limitação. Dependendo da cultura integrada, dificilmente se conseguirá responder às necessidades nutricionais com uma única aplicação, pois acertando a aplicação por um nutriente pode resultar na carência ou excesso de outro e possível acumulação no solo tal como referido por Fangueiro et al. (2015b). Do mesmo modo, o rácio de N:P:K pode não ser o requerido pela planta e levar ao desequilibrado anteriormente referido. Estes mesmos autores mencionam, ainda, que as formas disponíveis de N e fósforo (P) não são as formas usualmente absorvidas pelas plantas e para além, de os nutrientes poderem sofrer alterações após a aplicação.

Quando há a necessidade de transportar o chorume para uma exploração, pela limitação na disponibilidade de nutrientes, este é realizado a partir de explorações que não sejam longínquas. À escala do campo, a aplicação de chorume deve ser feita de modo uniforme para se evitar a carência de elementos nutritivos em algumas zonas e excesso noutras (Fangueiro et al., 2015b). No Quadro 2.2, pode ser observado a forma como o chorume é utilizado em Portugal.

Quadro 2.2 - Distribuição de explorações agrícolas que produzem estrume e/ou chorume (%) por regiões portuguesas e destino dos efluentes (adaptado de INE 2009).

Localização geográfica	Norte	Centro	Lisboa	Alentejo	Algarve	Açores	Madeira
<b>Descargas nas linhas de água (%)</b>	0,43	0,54	1,33	0,91	0,41	0,68	6,33
<b>Utilização na exploração como corretivo ou fertilizante orgânico (%)</b>	97,84	95,64	71,54	83,32	83,34	52,72	86,82
<b>Utilização na exploração para aproveitamento energético (%)</b>		0,01		0,08		0,08	
<b>Outra utilização na exploração (%)</b>	0,57	1,7	17,51	5,45	7,31	44,31	5,98
<b>Para fora da exploração (%)</b>	2,2	3,35	13,26	14,83	13,88	4,75	1,79

Sendo um material muito heterogéneo, tem amplas variações a nível de N, P e potássio (K) dependendo se se trata de chorume de suinicultura ou bovinicultura (Fangueiro et al., 2015b). Comparando os dois chorumes, os de bovinicultura têm maiores teores de matéria orgânica (MO) e de matéria seca (MS), a qual pode atingir os 12% (Quelhas dos Santos, 2015). Esta discrepância é explicada por dois motivos 1) maior presença de palhas e fenos e 2) no sector da suinicultura em Portugal a legislação obriga a mais e abundantes lavagens (implica que apenas existe 4% de matéria seca) (*Código das Boas Práticas Agrícolas*, 1997; Quelhas dos Santos, 2015). Os chorumes de bovinicultura têm um maior valor fertilizante como corretivos orgânicos do que os de suinicultura (Quelhas dos Santos, 2015). Também, os primeiros podem ter uma vasta composição, consoante a idade dos animais, a dieta implementada, o tipo de exploração (engorda ou leiteiro), o tipo e camas e a forma de conservação do chorume (*Código das Boas Práticas Agrícolas*, 1997; De Varennes, 2003; Quelhas dos Santos, 2015).

Apresentam-se no Quadro 2.3 os valores médios de pH, densidade, matéria seca, azoto total e amoniacal e o fósforo total dos chorumes de bovinicultura.

Quadro 2.3 - Composição de chorumes de bovinicultura adaptado de Quelhas dos Santos (2015).

Parâmetro	Valor Mínimo	Valor médio	Valor máximo
<b>pH</b>	7,22	7,78	8,55
<b>Densidade</b>	1,01	1,02	1,04
<b>Matéria Seca (%)</b>	6,22	8,40	11,81
<b>N Total (g/L)</b>	2,45	3,74	5,11
<b>N – NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (g/L)</b>	1,02	1,28	1,78
<b>N – NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (% de N Total)</b>	25,10	35,00	55,80
<b>P Total (g/L)</b>	0,64	0,84	1,09

Os chorumes são um produto alcalino, cujo pH varia entre 7 e 8. Os teores em azoto não são muito elevados, parte encontra-se sob a forma orgânica e outra sob a forma de ião amónio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). A forma mineral do azoto (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), que representa cerca 50% do azoto total é facilmente volatilizada sob a forma de amoníaco (NH<sub>3</sub>) podendo tornar-se num grande contributo para as chuvas ácidas (De Varennes, 2003; Quelhas dos Santos, 2015). Não obstante, a aplicação do chorume em zonas menos propícias de ocorrer a nitrificação (zonas húmidas e de baixa temperatura) não deverá ser feita à superfície, pois pode verificar-se a redução na atividade das bactérias nitrificantes e consequente lixiviação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Quelhas dos Santos, 2015).

O azoto fornecido pelo chorume não fica imediatamente disponível para a cultura, visto que parte deste se encontra na forma orgânica. A sua disponibilidade numa forma utilizável pelas plantas pode estender-se até um, dois ou três anos (*Código das Boas Práticas Agrícolas*, 1997). É ainda referido que a aplicação pode ter uma eficiência nutritiva no primeiro ano de apenas 20% do N<sub>total</sub>, no caso do estrume de bovino.

A utilização de chorume não tratado, a longo prazo pode trazer algumas repercussões negativas a nível da fitotoxicidade e dos microrganismos presentes no solo. Estas problemáticas incidem na lixiviação de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), na alteração da condutividade do efluente e nos teores de cobre que podem formar compostos tóxicos para as plantas e para as bactérias reduzindo a sua atividade nitrificante (Fangueiro et al., 2014; Quelhas dos Santos, 2015; Sorensen e Eriksen, 2009).

A lixiviação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pode ser influenciada pelo tipo de solo (maior em solos alcalinos), condições climáticas e pelo método de aplicação de chorume e deverá ser tida em consideração na instalação de uma cultura (De Varennes, 2003). Por exemplo, para culturas

arvenses a melhor altura de instalação é antes da sementeira no Outono (Fangueiro et al., 2015b). Quando a incorporação do chorume não é realizada no momento imediato da instalação, até metade do azoto é volatilizado nas primeiras vinte e quatro horas (De Varennes, 2003; Macedo et al., 2013). Clima húmido e fresco é o ideal para a aplicação do chorume, pois a volatilização de amoníaco é menos propícia de ocorrer. É necessário verificar a drenagem dos solos a fim de garantir que ela não é insuficiente, para não contribuir para a desnitrificação (De Varennes, 2003).

A injeção de chorume transparece como uma solução ineficaz na redução da lixiviação de nutrientes e patogénicos, contudo permite reduzir outra problemática, as emissões de amoníaco (Fangueiro et al., 2014), que afeta tanto o ambiente com fauna e a flora (Macedo et al., 2013). Estas representam uma grande fração das perdas de azoto e levam à diminuição do valor fertilizante do chorume (Fangueiro et al., 2015b). As perdas por volatilização, na fase de estabulação animal, correspondem a 80% das emissões de  $\text{NH}_3$  no setor agrícola (Anderson et al., 2003). A quantidade de  $\text{NH}_3$  que é volatilizada depende de fatores como a quantidade de azoto presente na dieta animal, a espécie animal, as condições de estabulação, a humidade, a temperatura e quais os métodos aplicados no tratamento dos resíduos animais (Anderson et al., 2003).

Soluções como alterações na dieta dos animais (Ndegwa et al., 2008) e cobertura dos tanques de armazenamento de chorume foram adotadas e demonstraram ser eficientes na diminuição das emissões de  $\text{NH}_3$  durante o seu armazenamento (Fangueiro et al., 2015a). No entanto, estas estão associadas a menores produções e/ou aumento nos custos de produção. Ao nível prático, no campo, o que se implementou foi a injeção de chorume e aplicação em banda, tendo sido notória uma atenuação nas emissões (Fangueiro et al., 2014; Webb et al., 2010). Contudo, também se demonstrou difícil de utilizar em solos pesados e é necessário o investimento em equipamento, que nem todos os agricultores estão dispostos a fazer.

Os tratamentos prévios à aplicação têm provado ser eficientes em algumas situações (Fangueiro et al., 2015b). A acidificação de chorume assim como a separação de frações são outras soluções estudadas a fim de tornar as emissões mais diminutas ou nulas. Estes métodos permitem atenuar os impactos negativos, pela diminuição das emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  e aumentam o período de azoto sob a forma de  $\text{NH}_4^+$  (Quelhas dos Santos, 2015). No entanto a separação das frações chorume pode levar a um desequilíbrio destas, podendo



criar uma deficiência em K na fração líquida e subsequentes problemas de salinização do solo (Quelhas dos Santos, 2015).

A aplicação de chorume não tratado na agricultura pode tornar-se um processo bastante benéfico para os solos pela quantidade apreciável de nutrientes e, consoante a altura do ano, pode ainda ser uma fonte de água (Quelhas dos Santos, 2015). A sua aplicação traduz um aumento do teor de húmus, o que resulta na melhoria da estrutura do solo pelo melhor arejamento, facilidade de mobilização e capacidade de retenção de água (De Varennes, 2003). Pode ser possível a anulação dos impactos negativos se a implementação deste fertilizante orgânico for correta e se atender ao clima, solo e cultura (Fangueiro et al., 2015b; Quelhas dos Santos, 2015). No entanto, por diversas vezes o factor decisivo é a capacidade de armazenamento em vez das necessidades das culturas (Fangueiro et al., 2015b).

### **2.3.1 Chorume acidificado**

Como referido anteriormente, o chorume utilizado como corretivo e/ou fertilizante orgânico pode ser bastante benéfico na fertilização das culturas. Contudo, a sua aplicação não pode ser explorada em pleno pela legislação imposta à aplicação de chorume não tratado, a fim de se garantir que este não se torna poluente nem forma compostos tóxicos para as culturas.

Como referido no ponto anterior, existem inúmeros métodos que se podem adotar no tratamento do chorume, mas todos têm algum efeito negativo a nível prático ou económico. Neste sentido, a acidificação do chorume começou a ser estudada para garantir que as emissões de  $\text{NH}_3$  se reduzem pelo aumento do rácio de  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , e pela desaceleração da degradação da matéria orgânica (Fangueiro et al., 2015a). Tem provado ser uma técnica bastante importante para garantir uma maior concentração de  $\text{NH}_4^+$  disponível para as plantas e, simultaneamente, permitir uma aplicação não só de fundo como também em adubação de cobertura em certas culturas (Fangueiro et al., 2015b). A acidificação do chorume reduz eficazmente as emissões de  $\text{NH}_3$  (Dai e Blanes-Vidal, 2013), até perto de 100%, sendo que reduções na ordem dos 40-60% das emissões podem ser alcançadas com o mínimo de ácido requerido (Fangueiro et al., 2015b).

Este método baseia-se na redução do pH, que pode ser conseguido através da adição de diversas substâncias, tais como, bases que precipitam sais como o cloreto de alumínio a

ácidos fortes como o ácido nítrico, ácido clorídrico e o mais usual o ácido sulfúrico (Fangueiro et al., 2015b). A quantidade de aditivo a usar vai depender não só do valor de pH que se pretenda atingir como da composição do chorume e do poder acidificante do aditivo (Fangueiro et al., 2015a; Regueiro et al., 2016a). O uso deste método carece de alguma atenção do ponto de vista da segurança, pois a manuseamento destes elementos deve ser realizado por sistemas automáticos a fim de evitar quaisquer lesões dos trabalhadores. Dos inúmeros estudos realizados, o pH ideal varia entre 4,5 e 6,8 (Fangueiro et al., 2015b). A escolha do pH depende do chorume utilizado, do ácido utilizado e das condições edafo-climáticas (Fangueiro et al., 2015b). A metodologia aplicada para a acidificação vai depender grandemente da fase de armazenamento em que o chorume se encontra (nos estábulos, no tanque de armazenamento ou imediatamente antes da aplicação no solo). O chorume de bovinicultura tem maior poder tampão o que requer maior quantidade de aditivo adicionado para a redução do pH, relativamente ao de suinicultura (Regueiro et al., 2016a; Sorensen e Eriksen, 2009).

O intuito principal da acidificação do chorume, como referido, é a redução nas emissões de  $\text{NH}_3$ , contudo não se pode negligenciar a lixiviação de nutrientes. Apesar de este aspeto carecer de atenção, não existem muitos estudos que incidam sobre ele. A acidificação é um método eficaz na diminuição das emissões de amoníaco, mas pode levar ao incremento de perdas de azoto por lixiviação (Fangueiro et al., 2015b). Num estudo realizado por Macedo et al. (2013), foi comparada a lixiviação de nutrientes com chorume não tratado e acidificado, verificando-se que a injeção de chorume não tratado evitava as emissões de  $\text{NH}_3$ . Contudo, determinaram-se maiores concentrações de azoto, nitrato, carbono orgânico e fosfato sob as formas solúveis. Os autores referidos concluíram, ainda, que a melhor alternativa seria a aplicação de chorume acidificado à superfície que leva igualmente a baixas emissões de  $\text{NH}_3$  e não afeta a solubilidade dos elementos referidos. No entanto, a incorporação do mesmo não prejudica as emissões e pode igualmente ser uma solução a adotar.

No seguimento dos estudos anteriores, foi testado o efeito da acidificação na lixiviação de alguns nutrientes. Num estudo realizado com solo arenoso, não foram visíveis quaisquer diferenças a nível do pH dos lixiviados, mas foi notória uma diminuição da lixiviação de nitratos e aumento de sais no chorume acidificado face ao chorume não tratado (Fangueiro et al., 2014). Foi notório, por parte destes autores, um incremento na lixiviação de patogénicos quando se utilizou o chorume acidificado, mas comparativamente ao chorume não tratado, a

acidificação provou ser a única solução eficiente na redução da lixiviação dos nutrientes provenientes de chorumes e de patogénicos.

Como referido, é um tema relativamente recente e é escassa a informação sobre os efeitos a longo prazo da utilização do chorume acidificado. Deste modo, Fangueiro et al. (2015b), verificaram que o pH do solo muda significativamente em relação ao chorume não tratado. Ainda neste estudo, verificaram-se valores mais elevados de condutividade com chorume acidificado, possivelmente pelo aumento de alguns micronutrientes ou troca de cátions e pelo aumento do tamanho das partículas (Hjorth et al., 2015).

O ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) é o aditivo mais utilizado, maioritariamente por questões económicas, tratando-se de um ácido forte dos mais baratos no mercado (Regueiro et al., 2016a). A utilização de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  necessita de alguns cuidados pois a sua mistura com o chorume liberta rapidamente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). A sua adição leva à formação de espuma e requer tanques de armazenamento de maiores dimensões (Regueiro et al., 2016a). Além destes fatores, os autores relembram que a sua utilização pode libertar grandes quantidades de sulfeto de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

As duas grandes preocupações na utilização deste ácido recaem sobre o decréscimo do pH do solo com a aplicação de chorume acidificado e que pode ser necessária a aplicação de corretivos alcalinizantes e em segundo lugar, sobre a possibilidade de lixiviação de S e o aumento da concentração deste no solo. Não há, no entanto, muitos estudos que foquem o segundo ponto. Num estudo de três anos, foi visível um aumento de S pelo uso de chorume acidificado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em dois tipos de solos (Fangueiro et al., 2015b). Se tal se verificar constante em todos os tipos de solos, será necessário recorrer a outra solução para a acidificação do chorume, a fim de não tornar os solos tóxicos neste elemento. Segundo os autores quando a acidificação é feita utilizando o ácido sulfúrico, o teor de S aumenta significativamente e 20% deste elemento encontra-se sob a forma solúvel.

De acordo com Regueiro et al. (2016) e face ao referido, é necessária uma alternativa a este aditivo. Deste modo, têm sido investigadas alternativas sendo uma delas o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). O  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , à ressalva de ser eficiente na redução das emissões  $\text{NH}_3$ , melhora a disponibilidade de P do chorume (Regueiro et al., 2016a) fundamental para o objetivo desta dissertação.

O sulfato de alumínio é atualmente muito utilizado como coagulante no tratamento de águas, para remoção de elementos como azoto orgânico dissolvido (Lee e Westerhoff, 2006). Está também a ser estudada a sua utilização na remoção de arsénio em água potável com uso do sulfato de alumínio como coagulante (Bilici Baskan e Pala, 2010), e até agora tem demonstrado ser eficaz. Outra função do  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  é agir como coagulante numa das etapas das estações de tratamento de água (ETA), para sedimentar partículas de reduzidas dimensões e que constituem impurezas.

### 2.3.2 Emissões gasosas

A acidificação do chorume é reconhecida pela redução das emissões de  $\text{NH}_3$  e atualmente é aplicada no campo apenas na Dinamarca, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Regueiro et al., 2016a).

A fim de averiguar qual a influência da acidificação do chorume, até ao pH de 5,5, foi realizado um estudo relativo às emissões de  $\text{NH}_3$  e metano ( $\text{CH}_4$ ) (He et al., 2016) (Petersen et. al., 2012 citado em Fangueiro et al., 2015b). Os autores constataram que há um decréscimo nas emissões de ambos os gases durante o armazenamento do chorume acidificado. A grande maioria dos estudos ocorre em laboratório onde as condições climáticas são controladas e os resultados podem não traduzir a realidade.

Numa experiência realizada por Hjorth et al. (2015), foi observado um decréscimo nas emissões de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  passando de 21 para 5,6  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{NH}_3$ , de 6,7 para 0,46 g/kg MS de  $\text{CH}_4$  e de 35 para 12 g/kg MS de  $\text{CO}_2$ , do chorume não tratado para o acidificado respetivamente. Verificou-se, também, que houve uma redução nas emissões de  $\text{H}_2\text{S}$ , de 0,39 para 0,023 g/kg MS. Estes resultados coincidem com resultados obtidos noutra experiência, onde as reduções de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  não obtiveram alterações significativas, mas as emissões de  $\text{NH}_3$  tiveram uma redução de 50%, 62% e 77% com pH de 6,0, 5,8 e 5,5 respetivamente (Dai e Blanes-Vidal, 2013).

Num estudo realizado por Regueiro et al. (2016) com chorume acidificado até pH de 5,5, reduziram-se as emissões de  $\text{NH}_3$  em 75% com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e em 81% com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , sendo estes aditivos considerados pelos autores como os melhores para reduzir estas emissões. Outros

autores corroboram e referem que a acidificação reduz as emissões de  $\text{NH}_3$  em 70% (Kai et al., 2008).

### 2.3.3 Impacto na composição do chorume

A acidificação do chorume altera as características físicas e químicas do mesmo quer a nível das partículas, viscosidade, macro e micronutrientes disponíveis e cationes presentes (Fangueiro et al., 2015b; Hjorth et al., 2015; Regueiro et al., 2016a).

Num estudo realizado com aveia (*Avena spp*), foi comparada a aplicação de chorume injetado com aplicação à superfície, chorume acidificado e a aplicação de fração líquida acidificada e não acidificada (Fangueiro et al., 2015b). Relativamente às produções obtidas não foram observadas diferenças, com exceção da fração líquida acidificada que apresentou menores resultados. Em termos de N, a discrepância de valores foi praticamente nula, onde 3,5-8,7% do N total aplicado foi recuperado pelas plantas. Os autores concluíram que a aplicação de chorume acidificado não limita o crescimento das plantas relativamente à aplicação de chorume e que o uso de chorume acidificado pode ser uma alternativa ao chorume não tratado injetado. Contudo a aplicação da fração líquida acidificada pode limitar a produção das culturas.

Para se avaliar o Valor Fertilizante (VF) do chorume acidificado é necessário calcular o teor de azoto face aos valores dos fertilizantes (Fangueiro et al., 2015b). Todos os estudos realizados neste sentido demonstraram um aumento no valor VF quando é feita a acidificação (Fangueiro et al., 2015b; Kai et al., 2008; Sorensen e Eriksen, 2009). Sorensen e Eriksen (2009) aferiram que os valores de VF seriam de 39% e 63-66% para chorume não acidificado e acidificado, respetivamente. Kai et al. (2008) também verificaram um aumento no VF de 40% em chorume de suínos acidificado comparativamente ao não tratado. O valor fertilizante do chorume acidificado aumenta pela quebra nas emissões de  $\text{NH}_3$  e pelo aumento da dissolução de compostos inorgânicos (Hjorth et al., 2015).

Diversos estudos demonstram que a acidificação de chorume tem um efeito significativo na nitrificação e na mineralização do N (Fangueiro et al., 2015b). Num estudo realizado com chorume não tratado e acidificado com alto e baixo teor de MS Fangueiro et al. (2013), observaram que a concentração de nitrato foi mais baixa com os chorumes acidificados. O

processo de amonificação é favorecido com pH entre os 6-8 enquanto a nitrificação ocorre entre pH de 7,5-8,0, razão pela qual os autores explicam o sucedido. Desde modo, e tendo sido visível um incremento no pH de 5,5 para 7,2-8,3, nove dias depois da aplicação era de esperar que fosse favorecida a nitrificação facto que se verificou. Os autores consideraram que as variações do pH do solo pela acidificação são responsáveis pelas diferentes taxas de nitrificação e mineralização do N. A nitrificação aparenta ser inibida em solos que tenham sido tratados com chorume acidificado (Fangueiro et al., 2013).

A concentração total de N não sofre alteração com a acidificação, no entanto verificou-se uma maior concentração de  $\text{NH}_4^+$  com o uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , tanto com pH de 3,5 como 5,5 (Regueiro et al., 2016a). Os efeitos do chorume acidificado sob a nitrificação são uma vantagem para manter os níveis de nitrato no solo e evitar a sua lixiviação sob a forma de  $\text{NO}/\text{NO}_2$  ou emissões de  $\text{NH}_3$  (Fangueiro et al., 2015b).

A acidificação do chorume de suíno utilizando o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , conduz a um aumento da MS, (Regueiro et al., 2016a). Contudo os autores também verificaram uma diminuição na MS ao fim de 60 dias, não obstante o chorume não tratado conter valores mais diminutos de MS que o acidificado, facto explicitado pela diminuição de  $\text{NH}_4^+$ .

As concentrações de carbono inorgânico (CI) sofrem alterações pois a grande maioria é libertado no processo de acidificação (Fangueiro et al., 2015b; Regueiro et al., 2016a). Os autores admitem que esta diminuição não é significativa pois o teor de CI no carbono (C) no chorume é baixo. As grandes alterações verificam-se na solubilização dos macronutrientes constam no

Quadro 2.4, onde Hjorth et al., (2015) observaram que 85% do P e 80% do Ca estão sob a forma solúvel face aos 8% e 22% no chorume não tratado, respetivamente.

Quadro 2.4 - Efeito da acidificação a pH de 5,5 de chorume suíno, utilizando ácido sulfúrico como aditivo (adaptado de Hjorth et al., 2015).

		Unidades	Chorume	Chorume acidificado
	pH		7,1	5,3
	MS	g/kg	91,0	83,0
	CI Total	g/kg MS	90,0	10,0
<b>P</b>	Total	g/kg MS	17,4	11
	Solúvel	g/kg MS	1,4	12,6
<b>S</b>	Total	g/kg MS	6,4	53,0
	Solúvel	g/kg MS	1,4	11,0
<b>Mg</b>	Total	g/kg MS	9,2	7,5
	Solúvel	g/kg MS	0,3	7,5
<b>Ca</b>	Total	g/kg MS	25,7	20,3
	Solúvel	g/kg MS	5,7	16,0

Há um aumento de formas solúveis de P, Mg e cálcio (Ca) comparando o chorume não tratado e o chorume acidificado (Hjorth et al., 2015). O aumento da solubilidade de alguns elementos pode conduzir a maiores perdas por lixiviação. Uma solução poderia ser a aplicação à superfície que é eficaz na redução de  $\text{NH}_3$  e não interfere na solução do solo (Macedo et al., 2013).

Do mesmo modo que a acidificação não afeta a concentração total de N também não afeta a de P (Regueiro et al., 2016a). Todavia, torna este elemento mais solúvel (Hjorth et al., 2015; Regueiro et al., 2016a) excetuando quando foi utilizado o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  em que não se verificaram diferenças (Regueiro et al., 2016a). Os autores mencionados inferiram que tal se deve à reação da água com alumínio que forma compostos que compostos de alumínio e P insolúveis.

A aplicação de chorume acidificado aumentou 87,4% a fração lábil do P (Roboredo et al., 2012). Resultados semelhantes indicaram que a acidificação leva a um incremento nos níveis de P relativamente ao chorume não tratado (Petersen et al., 2013). A mineralização do P orgânico conduz a um aumento na disponibilidade de P livre para a absorção da planta. Estes autores admitem que a acidificação pode inibir a mineralização de P, mas não foram observados quaisquer indícios de que tal tenha ocorrido, porventura devido a outros fatores

nomeadamente a inibição enzimática. Fazem também a ressalva de que em solos com alta disponibilidade de P este pode ser facilmente lixiviado. O incremento que resulta da utilização de chorume acidificado pode torná-lo num fertilizante com efeito *starter* em culturas como o milho (*Zea mays*) (Petersen et al., 2013), contudo os autores afirmaram ainda existir pouca informação.

## 2.4 Fósforo

O fósforo (P) é um dos macronutrientes principais para a maioria das culturas. No entanto, a sua reduzida disponibilidade no solo obriga à sua aplicação no mesmo sob a forma de adubos minerais ou orgânicos. Além disto, este elemento é absorvido em menores quantidades pelas culturas (0,1% e 0,4%) sendo necessária a sua aplicação ao solo em maiores quantidades (Quelhas dos Santos, 2015). Uma cultura pode absorver em média < 10 mg de P/kg o que é ínfimo comparativamente com o  $P_{total} > 100$  mg P/ kg de solo (Horta e Torrent, 2010). Em solos que tenham sido cultivados há um ano, apenas 10 a 20% do P aplicado sob a forma de fertilizante é absorvido pelas plantas (De Varennes, 2003). Solos que não tenham sofrido fertilização prévia têm uma concentração de P média de 7,28-12 mg/kg (Miller e Arai, 2017).

A fraca disponibilidade de P nos solos leva à aplicação constante de adubos fosfatados, contribuindo para o enriquecimento em P total do solo em áreas da Europa e América do Norte (Van der Bom et al., 2017). A adição de P para colmatar os défices nutricionais tem sido feita em valores superiores aos recomendados, gerando uma sobrefertilização que deve ser tida em conta (Horta e Torrent, 2010; De Varennes, 2003).

A capacidade de o solo sorver P, ou seja, a transferência deste elemento da fase líquida para a fase sólida do solo, está relacionada com fatores como o tipo e quantidade de nutrientes presentes na fração sólida do solo, os constituintes iónicos e o pH da solução do solo (Horta e Torrent, 2010).

Este macronutriente carece de atenção não só por aspetos agronómicos como ambientais, pela excessiva quantidade de P aplicada que aumenta o risco de escorrências e/ou lixiviação (De Varennes, 2003; van der Bom et al., 2017). Pode ser aplicado em quantidades mais



racionais se a metodologia utilizada para quantificar o P disponível e a fertilização forem mais eficientes. Além de que a legislação imposta e a metodologia aplicada podem ainda impedir as contaminações da fauna e flora pelo excesso de aplicação (Marschener, 1986).

#### 2.4.1 Fósforo no solo

As concentrações dos minerais na solução do solo podem divergir por inúmeros fatores, tais como, pH, capacidade de troca catiónica, potencial redox, quantidade de matéria orgânica e atividade microbiana, bem como a aplicação de fertilizantes (Horta e Torrent, 2010).

O P no solo pode ser encontrado sob a forma orgânica e mineral (Quelhas dos Santos, 2015), podendo encontrar-se mais facilmente sob a segunda forma. Cerca de 20 a 30% de P é orgânico ( $P_o$ ) excetuando em solos ricos em matéria orgânica nos quais o valor pode ir até 50% (De Varennes, 2003). Em estudos realizados pelos autores Miller e Arai (2017), em solos que tenham sido fertilizados com efluentes de animais, as culturas podem extrair mais 10-15% de  $P_o$  relativamente aos que receberam fertilizantes minerais.

Quanto à forma mineral do P, só uma quarta parte se encontra sob a forma solúvel, permitindo uma fácil utilização por parte das plantas. A maioria encontra-se combinada com diversos elementos sendo que o P apenas é liberto sob determinadas condições (Quelhas dos Santos, 2015).

A disponibilidade de P no solo é muitas vezes quantificada recorrendo a dois conceitos a intensidade e a capacidade no solo. O primeiro conceito intensidade (I), representa a quantidade de nutriente no solo que está diretamente disponível para a planta, representando a fração de P presente na solução do solo. O segundo, a capacidade (Q), traduz o P potencialmente disponível, ou seja, o P retido no solo que poderá ser disponibilizado (De Varennes, 2003; Horta e Torrent, 2010). Outro fator importante a considerar é o poder tampão do solo (PT). Em termos práticos solos com maior poder tampão têm tendência a reter mais facilmente o P e requerem uma aplicação em maiores quantidades deste elemento, que facilmente se tornará indisponível para as plantas (Quelhas dos Santos, 2015). Pelo contrário, quando o poder tampão dos solos é baixo (solos arenosos), a sua retenção no solo será mais fraca e não será necessária a aplicação de grandes quantidades de P. Segundo Quelhas dos

Santos (2015), o P é um elemento que tende a ter cada vez mais uma índole estática nos solos.

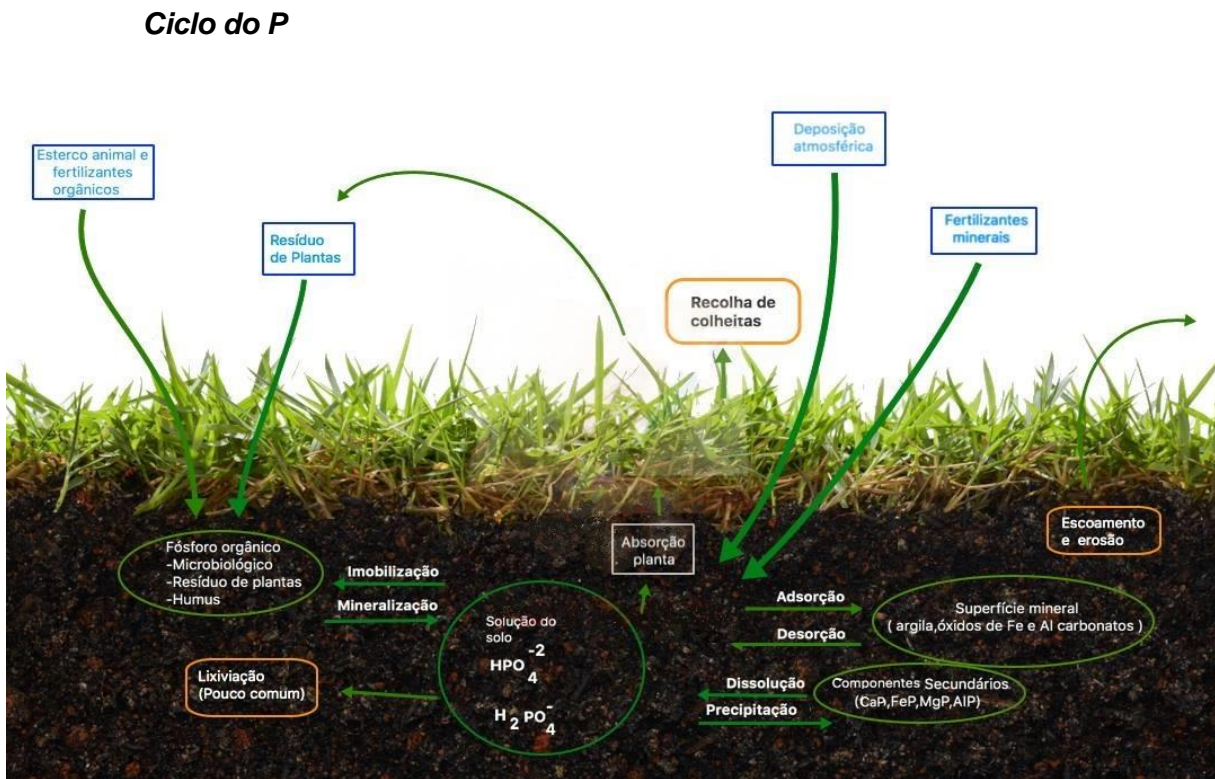


Figura 2.1 - Ciclo do fósforo nas diversas componentes desde a planta até ao solo (adaptado de <http://meioambiente.culturamix.com/natureza/ciclo-de-fosforo-caracteristicas-gerais>).

O ciclo do P é caracterizado dentro do sistema solo-planta, explicado na **Erro! A origem d a referência não foi encontrada..** Este é regularizado através de relações bióticas e abióticas (Horta e Torrent, 2010). A primeira está relacionada com reações químicas e interações eletroquímicas ao nível da dissolução e precipitação de formas de P e ao P desorvido/adsorvido na fase sólida do solo. A segunda componente é regulada pela matéria viva, nomeadamente fauna e flora que imobilizam o P<sub>o</sub> e a mineralização em formas mais simples que estas (Horta e Torrent, 2010).

Relativamente à passagem do P para as raízes, esta é feita numa zona próxima das mesmas cujo nome é zona de depleção (Horta e Torrent, 2010). Nesta, as concentrações são menores para permitir a difusão do P pelo gradiente de concentração. Este elemento pode ainda ser absorvido pela difusão do ião na solução do solo, no entanto o método mais eficiente

é o referido anteriormente. Este segundo método é feito pelo transporte ativo uma vez que a concentração de fosfatos na solução do solo varia entre 1-5  $\mu\text{M}$  e as células nas raízes têm 5-7  $\mu\text{M}$  (Horta e Torrent, 2010). A forma que prima na absorção das plantas é o dihidrogenofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). A forma mais usual de fosfato no solo é o hidrogenofosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), em solos alcalinos, como tem maior carga negativa representa maior gasto de energia por parte da planta para o absorver (Canfield et al., 2005; Horta e Torrent, 2010).

Como entradas no ciclo do P consideram-se resíduos de origem animal, vegetal e urbana, assim como alguma deposição atmosférica e adubos (Horta e Torrent, 2010). No entanto, sendo um ciclo aberto existem perdas, nomeadamente escoamento superficial, erosão do solo e drenagem para águas superficiais (Canfield et al., 2005). Além destes, fatores como o clima e topografia podem ter grande influência nas perdas para as águas superficiais. Relativamente à topografia, o movimento do P segue a direção do fluxo da água superficial. Quando um horizonte pedone se encontra numa posição mais alta tende a perder P através do gradiente hidrológico e o oposto verifica-se em topografias mais baixas, o P acumula-se (Horta e Torrent, 2010).

Solos adubados com estrume/chorume apresentam um teor de  $\text{P}_{\text{total}}$  mais elevados que os solos em que foram veiculados apenas com fertilizantes e os teores de  $\text{P}_o$  rondam os 40% e os 30% do  $\text{P}_{\text{total}}$  respetivamente (Miller e Arai, 2017). Também é visível um incremento gradual no nível de  $\text{P}_o$  quando se utilizam efluentes animais, cerca de 47-50% do  $\text{P}_{\text{total}}$  comparativamente a 10-15% num solo com fertilização mineral (Miller e Arai, 2017). A aplicação a longo prazo de corretivos orgânicos, permite um incremento no teor de matéria orgânica, nutrientes e microrganismos (Shafqat e Pierzynski, 2013). No entanto, isto pode apenas ocorrer após ter sido aplicada uma quantidade importante do corretivos orgânicos e ao fim de alguns anos (Van der Bom et al., 2017). É necessário frisar que a natureza do P aplicado pode ser influenciada por inúmeros fatores como a dieta animal, a idade dos animais e os processos aplicados durante o processamento dos dejetos (Shafqat e Pierzynski, 2013). Aproximadamente 70% do P que uma vaca leiteira ingere retorna ao solo, onde 55 a 75% vem sob a forma de  $\text{P}_i$  (Cherney e Cherney, 1998).

Pode haver uma grande discrepância de valores dentro das diversas parcelas de uma exploração ao nível de P. Áreas com produção mais extensiva têm teores de  $\text{P}_2\text{O}_5 < 100$  (classes de fertilidade média e baixa), parcelas com adubação mais frequente podem

apresentar teores na ordem dos 200-300 mg  $P_2O_5$  kg<sup>-1</sup>. Contudo, zonas de pastoreio podem ter teores muito elevados (300-565 mg  $P_2O_5$  kg<sup>-1</sup>) com origem nas rações ingeridas pelos animais e dejetos destes (Horta e Torrent, 2010).

Desenvolveram-se mecanismos capazes de melhorar a disponibilidade de fósforo no solo, e que reduzam a toxicidade associada à libertação de compostos de alumínio quando se aplica sulfato de alumínio (Luz Mora *et al.*, 2017). Uma das soluções desenvolvidas foi a aplicação de chorume bovino, com o intuito de aumentar a mineralização do fósforo. Uma das razões para a utilização deste método é o facto de o chorume ser um bom meio de desenvolvimento microbiano e, conseqüentemente, melhorar a atividade microbiana e a mineralização do fósforo (Miller e Arai, 2017). Num estudo realizado por De Luz *et al.* (2017), verificou-se que o uso de uma bactéria resistente ao alumínio em corretivos orgânicos, além de reduzir a toxicidade deste elemento promovia o crescimento da biomassa e melhorava a disponibilidade de P.

#### 2.4.2 Fósforo na planta

Este macronutriente é essencial para as plantas no sentido em que é responsável pelas transferências de energia que ocorrem durante as reações metabólicas, através da formação de ATP no caso da fotossíntese e da respiração (Canfield *et al.*, 2005; Cherney e Cherney, 1998). Por outro lado, este é um componente fundamental para a formação de ácidos nucleicos, fosfoproteínas, fosfolípidos (Marschener, 1986) e fitina, esta última concentra-se nas sementes a fim de ser usada na germinação para a alimentação das novas plantas (Miller e Arai, 2017). O P torna-se crucial para o desenvolvimento das plantas, manifestando maior desenvolvimento radicular e conseqüente intensificação da absorção de água e de nutrientes. Este aspeto pode ser fundamental para países com escassez de água (Horta e Torrent, 2010).

Na generalidade dos solos a disponibilidade de P para as plantas é diminuta, devendo-se a três fatores (De Varennes, 2003):

- O  $P_{total}$  dos solos ter geralmente teores baixos, um décimo do N e um vigésimo do K comparativamente;

- A maior parte do P está sob formas pouco disponíveis para as plantas e ocorre a adsorção química e precipitação;
- O P solúvel previamente adicionado ao solo vai-se convertendo gradualmente em formas menos disponíveis.

O P é absorvido sob a forma de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Contudo, na presença de solo com pH básico pode ser visível a absorção de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , mas considera-se que este é absorvido cerca de 10 vezes menos que o primeiro (Quelhas dos Santos, 2015). Pode também ser absorvido ao nível das folhas, todavia em muito menor quantidade que os outros macronutrientes, pela facilidade em se tornar insolúvel na presença de diversos compostos nas folhas (Quelhas dos Santos, 2015).

Por outro lado, o P presente na solução do solo é essencial para a relação simbiótica das plantas com fungo micorrízicos e com bactérias de *Rhizobium*. As associações micorrízicas são essenciais para a raiz da planta explorar um maior volume de solo e assim aumentar a sua capacidade de absorver P, elemento pouco móvel no solo (Sridevi e Mallaiah, 2009). O P é também fundamental para a formação de nódulos no sistema radicular, podendo a sua limitação impedir esta simbiose (Júnior et al., 2017). Como a carência de P pode limitar o crescimento da planta, o seu défice pode limitar o número de nódulos formados e a fixação simbiótica de  $\text{N}_2$  pelas leguminosas.

### ***Carência e excesso de P para a planta***

As temperaturas baixas e escassez de água diminuem o transporte e absorção de nutrientes, podendo causar carência em P. A deficiência pode ser visível com base em alguns sintomas, sendo que o mais comum é a cor arroxeada nas folhas (Quelhas dos Santos, 2015).

Quando há insuficiência deste elemento pode ocorrer atraso do desenvolvimento da cultura, decréscimo no desenvolvimento e atraso na floração, diminuição da produção de sementes e, conseqüentemente, na produção (De Varennes, 2003; Canfield et al., 2005). No entanto um nível equilibrado de P, assim como de potássio, pode ser a melhor prevenção de doenças a nível radicular, do caule e folhas. Este fenómeno aparenta ser explicado pelo rápido desenvolvimento provido pela presença dos nutrientes (De Varennes, 2003).

Quando há carência de P, o nível de fosfato inorgânico nos vacúolos é reduzido, concentrando-se maioritariamente no citoplasma e cloroplastos. Apenas quando a carência é acentuada é que afeta o metabolismo da planta (De Varennes, 2003). Dada a mobilidade deste macronutriente no interior da planta quando esta se depara numa situação de carência, este elemento é transportado dos tecidos mais velhos para as zonas meristemáticas ativas (Quelhas dos Santos, 2015). Como referido anteriormente, o P tem implicações ao nível do desenvolvimento radicular, consequentemente a sua carência pode levar ao atrofiamento de zonas radiculares (De Varennes, 2003; Quelhas dos Santos, 2015).

### 3 Material e métodos

#### 3.1 Determinação das características dos chorumes

Para caracterizar os chorumes, determinaram-se os parâmetros pH, matéria seca e sólidos voláteis, azoto total e amoniacal, fósforo e potássio. Os resultados obtidos constam no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 - Métodos de análises na caracterização dos chorumes.

Parâmetro	Método Utilizado	Descrição do Método utilizado
pH (H <sub>2</sub> O)	Método do potenciômetro (razão 1:2,5 (p/v))	(McLean, 1982)
Matéria seca e sólidos voláteis	Combustão Seca	(Fangueiro et al., 2012)
Azoto total	Digestão com ácido clorídrico (0,1N) Método de Kjeldhal	(Kalra, 1998)
Azoto amoniacal	Digestão com ácido clorídrico (0,05N)	(Moraes e Rabelo, 1986)
Fósforo	Método de Vanadato-Molibdato	(Hanson, 1950)
Potássio	Determinada por espectrofotometria de absorção atômica	(Martí e Muñoz, 1957)

#### 3.2 Características do solo inicial

Neste ensaio foi usado um solo proveniente de Castelo Branco, tratando-se de um solo com textura franco-argilosa e pH ácido. No Quadro 3.2 podem ser observadas as características do solo utilizado no presente ensaio.

Quadro 3.2 - Características do solo utilizado no presente trabalho (adaptado do boletim de análises fornecido pelo Laboratório de solos do ISA).

Parâmetro	Unidades	Resultado	Observações
<b>Textura de campo</b>		Franco-argilosa	Fina
<b>pH (H<sub>2</sub>O) (1:2,5)</b>		5,5	ácida
<b>Fósforo Extraível (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b>	mg/kg	17	Muito baixo (Índice de Fertilidade 1)
<b>Potássio Extraível (K<sub>2</sub>O)</b>	mg/kg	45	Baixo (índice de Fertilidade 2)
<b>Cálcio Extraível (Ca)</b>	mg/kg	607	Baixo
<b>Magnésio extraível (Mg)</b>	mg/kg	274	Muito alto (índice de Fertilidade 5)
<b>Matéria Orgânica</b>	%	0,19	Muito baixo
<b>Condutividade elétrica (1:2)</b>	mS/cm	0,06	Não salino
<b>Calcário Total (CaCO<sub>3</sub>)</b>	%	<0,5	Não calcário
<b>Necessidade em cal</b>	ton CaCO <sub>3</sub> /ha	2	Para elevar o pH (H <sub>2</sub> O) até 6,5. Ajustar em função da cultura

### 3.3 Instalação do ensaio em vasos com azevém

#### 3.3.1 Modalidades consideradas e condições de temperatura e humidade registadas durante o ensaio

Este ensaio decorreu de 22 de janeiro a 15 de maio, onde foram consideradas as quatro modalidades: o adubo mineral (Min), a incorporação de chorume não tratado (CNT), a incorporação de chorume acidificado com ácido sulfúrico (CAS) e a incorporação com sulfato de alumínio (CAA). A disposição das repetições de cada modalidade pode ser observada na Figura 3.1.



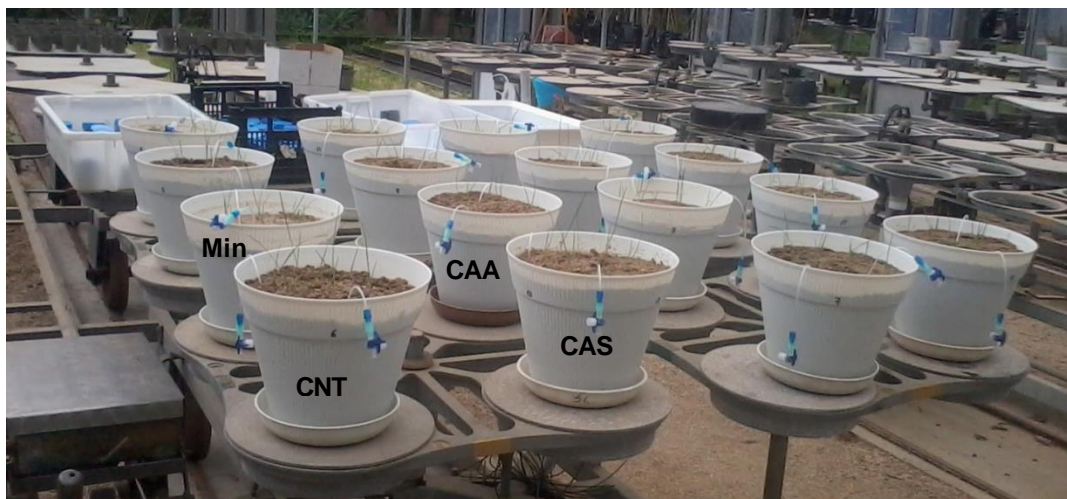


Figura 3.1 - Disposição das modalidades Min, CNT, CAS e CAA no Horto de Química Agrícola, sendo que as repetições foram dispostas conforme o exemplo referenciado.

Os valores de temperatura e humidade, foram obtidos diariamente na estufa no Horto de Química. Registaram-se diferenças nas condições de temperatura e humidade durante a realização do ensaio (Figura 3.2). Ao longo do ensaio a temperatura média variou entre os 14°C e os 30°C e a humidade média variou entre 38% e os 69%.

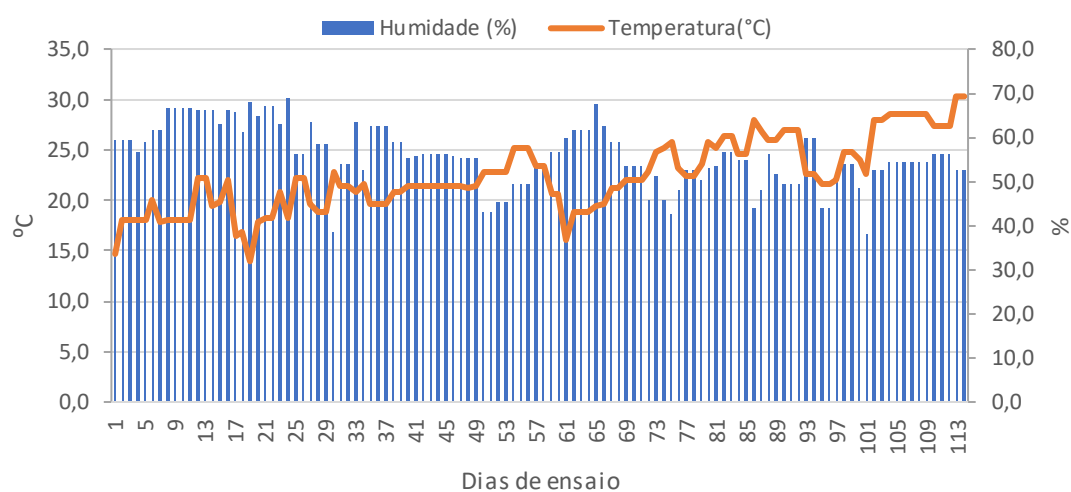


Figura 3.2 - Valores médios de temperatura e humidade recolhidos ao longo do ensaio.

### 3.3.2 Acidificação dos chorumes

O chorume de bovino utilizado apresentava um pH de 6,77. De acordo com o protocolo definido para o presente ensaio, os chorumes acidificados deverão ter o pH próximo de 5,5, sendo acidificados com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e com sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). No primeiro tratamento, adicionaram-se 6 ml de ácido sulfúrico por cada litro de chorume, tendo sido preparado 4 litros de chorume, perfazendo um volume de 24 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  total utilizado. No segundo tratamento, por cada quilograma de chorume adicionaram-se 9 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , tendo sido usados 36g no total.

A determinação dos teores de humidade e matéria seca, assim como as quantidades de azoto, azoto amoniacal, fósforo e potássio na matéria seca e o pH foram analisados nos três tipos de chorumes (ver no capítulo 3.1 a metodologia aplicada). Os resultados das análises aos parâmetros anteriores constam no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 - Valores médios de humidade, matéria seca (MS), matéria orgânica (MO), azoto total (N total), azoto amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), potássio (K), fósforo (P) e pH dos três tipos de chorume bovino (CNT), acidificado com ácido sulfúrico (CAS) e com sulfato de Alumínio (CAA).

Fração	Humidade	MS	MO	N total	$\text{NH}_4^+$	K	P	pH
	%	%	%	g/kg	g/kg	(mg/kg)	(g/kg)	
<b>CNT</b>	90,59	9,90	6,59	3,72	1,64	2,25	0,87	6,77
<b>CAS</b>	90,06	9,90	6,85	3,74	1,63	2,03	0,79	5,80
<b>CAA</b>	86,55	13,45	8,71	4,98	1,59	2,05	0,88	5,30

Após a determinação dos parâmetros anteriores estipulou-se a quantidade de chorume a aplicar para veicular 0,75 g de  $\text{NH}_4^+$  ao solo, tendo sido definido um valor médio de 462 g/vaso de cada chorume.

### 3.3.3 Preparação dos vasos

Face ao tipo de vaso utilizado, estipulou-se que cada um teria 6 kg de terra. Atendendo às características ácidas do solo, adicionou-se a cada vaso 6 g de carbonato de cálcio, a fim de se realizar calagem ( $\text{Vn}=102$  e 1g/kg de solo).

Relativamente à adição de água aos vasos, pela distinção verificada nos teores de humidade dos três tipos de chorume, determinou-se a quantidade de água veiculada por cada um individualmente. No caso da testemunha, considerou-se a aplicação de 50 ml de água desionizada, requerida para preparar a solução mineral. Como foram usados recipientes para a adição de calcário e para o armazenamento de chorume, considerou-se 100 ml de água para a lavagem dos materiais. No Quadro 3.4 constam os aspetos tidos em conta na determinação da quantidade de água a aplicar a cada um dos tratamentos experimentais de forma a que o solo de todos os tratamentos tivesse um teor de humidade final equivalente a 70% da capacidade máxima de retenção em água.

Quadro 3.4 - Processo de determinação da quantidade de água administrada aos vasos com solução mineral (Min), chorume bovino (CNT), acidificado com ácido sulfúrico (CAS) e acidificado com sulfato de alumínio (CAA).

	<b>Resíduo adicionado (g)</b>	<b>Humidade (%)</b>	<b>V. Água adicionado pelo efluente (ml)</b>	<b>V. total necessári o (70%)</b>	<b>V. Total de água a adicionar (ml)</b>	<b>Lavagem (ml)</b>	<b>Acerto Final (ml)</b>
<b>Min</b>	0,0		50,0	1080,0	1030,0	100,0	930,0
<b>CNT</b>	462,0	90,5	418,6	1080,0	661,4	100,0	561,4
<b>CAS</b>	462,0	90,0	416,1	1080,0	663,9	100,0	563,9
<b>CAA</b>	462,0	86,5	399,8	1080,0	680,2	100,0	580,2

Após o término da preparação dos vasos, foi acertada a água tendo-se adicionado 930 ml aos vasos das testemunhas, 560 ml aos vasos com chorume não tratado, 565 ml e 580 ml nos vasos de chorume tratado com ácido sulfúrico e sulfato de alumínio, respetivamente.

No caso do tratamento Min, foram aplicadas as quantidades de N, P e K idênticas as modalidades com chorume (0,75 g de N, 0,391 g de P e 0,977 g de K).

O N, o P e o K foram aplicados em solução aquosa. Na preparação da mesma utilizou-se o sulfato de amónio  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  para veicular o N, dihidrogenofosfato de potássio  $(\text{KH}_2\text{PO}_4)$  para o P e o K e cloreto de potássio (KCl) para colmatar K necessário. Assim, em cada vaso correspondente à testemunha foram adicionados 17,67g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 8,6g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e 4,6 g de KCl.

### 3.3.4 Pré-germinação e sementeira

Foi realizada uma pré-germinação, onde as sementes de azevém permaneceram durante seis dias numa estufa a temperaturas muito próximas dos 20°C, permitindo que as sementes ganhassem raiz suficiente para subsistir quando colocadas no solo.

Após os seis dias de pré-germinação, foram distribuídas de forma homogénea em cada vaso oito sementes pré-germinadas.

### 3.3.5 Adubação de cobertura

Após o primeiro corte, realizou-se uma adubação de cobertura a fim de repor os níveis de azoto no solo e não limitar o recrescimento do azevém. Devido à acidez do solo, optou-se pelo nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) para veicular 0,25 g de N por vaso. Foram aplicados 50 ml de uma solução contendo 2,11 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a cada vaso. Posteriormente ao segundo corte, a mesma solução mineral foi elaborada para a adubação de cobertura.

## 3.4 Ensaio de incubação

No ensaio da incubação, foram preparados 30 copos para cada modalidade, contabilizando oito amostragem com três repetições cada um. Todas as componentes incorporadas nos vasos foram adicionadas na incubação, mas em quantidades 60 vezes inferiores, visto que cada copo continha 100 gramas de solo. Deste modo, adicionou-se 0,1 g de carbonato de cálcio, 7,7 g de cada chorume e 0,8 ml de solução mineral. Para os copos estarem a 70% da capacidade máxima de retenção em água apenas foi necessário adicionar 18 ml de água. No entanto, foi necessário considerar o veiculado em cada modalidade (Quadro 3.5). Em suma, aos copos da testemunha foi adicionado 17 ml de água e aos copos de chorume 11 ml de água.

Quadro 3.5 - Descrição dos parâmetros em consideração para adição de água na incubação.

	<b>Resíduo adicionado (g)</b>	<b>Humidade (%)</b>	<b>V. Água adicionado pelo efluente</b>	<b>V. total necessário (70%)</b>	<b>V. Total de água a adicionar</b>
<b>Min</b>	0		0,8	18,0	<sup>a</sup> 17,2
<b>CNT</b>	7,7	90,5	7,0	18,0	11,0
<b>CAS</b>	7,7	90,0	6,9	18,0	11,1
<b>CAA</b>	7,7	86,5	6,7	18,0	11,3

<sup>a</sup> O volume final de água adicionada corresponde a arredondamentos dos valores presentes na coluna.

Por questões de índole prática, metade dos copos de cada tratamento tiveram um dia de desfasamento face à instalação dos vasos e a outra metade dois dias.

### 3.5 Análise das plantas

#### 3.5.1 Metodologia aplicada na análise das plantas

Para a análise da biomassa de azevém obtida em cada corte, determinaram-se os macronutrientes azoto, fósforo, potássio, cálcio e magnésio, de acordo com os métodos apresentados no Quadro 3.6.

Quadro 3.6 - Métodos utilizados nas análises para caracterização do azevém.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método Utilizado</b>	<b>Descrição do Método</b>
<b>Macronutrientes (N, P, K, Ca Mg)</b>	Secagem das plantas: 3 dias na estufa 65°C; Digestão com ácido sulfúrico (0,05N); Leitura no espectrofotómetro de chama.	(Kalra, 1998) (Martí e Muñoz, 1957)

### 3.5.2 Cálculo da exportação de nutrientes

Para análise dos dados obtidos relativamente à disponibilidade de azoto, fósforo e potássio foram calculadas as exportações destes nutrientes após os três cortes realizados. Para o cálculo das exportações consideraram-se as produções obtidas de matéria seca (MS) e o somatório das concentrações de N, P e K nas plantas de cada corte. Como tal considerou-se a seguinte equação:

$$Exportação = MS (kg) \times \sum Concentração de cada corte (g/kg)$$

Os resultados das exportações foram expressos em mg/ vaso, para facilitar leitura.

Quantificou-se a exportação total de azoto e de fósforo face ao que foi aplicado destes nutrientes no solo ao longo do ensaio, em termos percentuais. O azoto aplicado no solo considerado reparte-se em três frações: 0,75 g na adubação de fundo, 0,25 g na adubação de cobertura após o 1º corte e 0,25 g na adubação de cobertura após o 2º corte. No caso do fósforo apenas se contabilizou 0,39 g da adubação de fundo.

$$\frac{100 \times Exportação}{\sum adubações}$$

### 3.6 Análises de solos

Para a análise das repercussões que a acidificação de chorume pode ter no solo, determinaram-se os valores de pH, condutividade, azoto amoniacal ( $NH_4^+$ ) e nítrico ( $NO_3^-$ ), fósforo e potássio extraíveis nos solos provenientes do ensaio de incubação e nos solos finais do ensaio em vasos. As metodologias aplicadas nas análises dos solos da incubação e dos solos dos vasos no final do ensaio constam no Quadro 3.7.

Quadro 3.7 - Métodos utilizados na análise da caracterização dos solos.

Parâmetro	Método Utilizado	Descrição do Método
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b> <b>Condutividade</b>	Método do potenciômetro (razão 1:2,5 (p/v))	(McLean, 1982)
<b>Fósforo e Potássio</b>	Extração com o método de Egnér- Rhiem <i>Fósforo</i> : espectrofotômetro de absorção molecular <i>Potássio</i> : Leitura a partir do espectrofotômetro de chama	(Egnér et al., 1960)
<b>Azoto mineral (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e fósforo extraível</b>	Extração com o método de CaCl <sub>2</sub> (0,01N) Leitura a partir de auto-analisador de fluxo segmentado	(Houba et al., 2000) (Mulaney, 1996)

### 3.7 Recolha da solução do solo

#### 3.7.1 Metodologia de recolha

Na instalação do ensaio incorporaram-se no solo de cada um dos vasos duas raízes (Rhizon), uma superficial e outra profunda, com o intuito de recolher a solução do solo. Utilizando seringas como mecanismo de sucção procedeu-se à colheita de lixiviados (Figura 3.3). Em cada recolha pretendeu-se retirar cerca de 5 ml de cada Rhizon para um tubo conjunto.

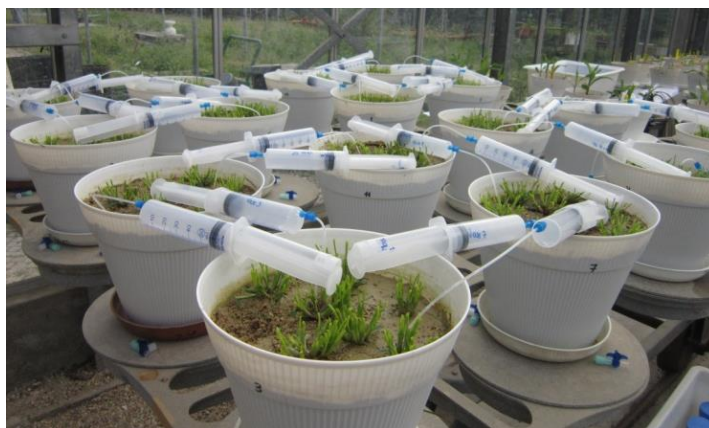


Figura 3.3 - Recolha da solução do solo, onde é observada a colação das seringas e as duas Rhizon por vaso.

### **3.7.2 Análise da solução do solo**

As amostras de solução do solo após cada colheita permaneceram congeladas até à análise, para manterem as características originais.

As inúmeras amostras recolhidas ao longo do ensaio, foram analisadas no auto-analisador de fluxo segmentado (Mulvaney, 1996), a nível de azoto amoniacal e nítrico e a nível de fósforo.

### **3.8 Tratamento estatístico**

Os dados foram tratados estatisticamente recorrendo ao uso do programa Statistix 7. Para a análise das variâncias utilizou-se a ANOVA, tendo sido realizado, posteriormente, um teste de comparação de médias com o teste de Tukey a 95% de confiança ( $\alpha = 0,05$ ) para se determinar quaisquer diferenças significativas nos dados obtidos.



## 4 Resultados e discussão

No presente trabalho, foram consideradas quatro modalidades, 1) testemunha, onde foram aplicados fertilizantes minerais (Min), 2) Incorporação no solo de chorume bovino (CNT), considerado o controle para os dois tratamentos com aplicação de chorume bovino 3) Incorporação no solo de chorume acidificado com ácido sulfúrico (CAS) e 4) Incorporação no solo de chorume bovino acidificado (CAA).

### 4.1 Resultados obtidos na análise dos cortes de azevém

#### 4.1.1 Produções do azevém

##### *Matéria verde*

Foram realizados três cortes ao azevém, o primeiro aos 30 dias após a sementeira, o segundo aos 60 dias e o terceiro no final do ensaio aos 92 dias. Os valores de matéria verde de azevém obtidos em cada corte são apresentados na Figura 4.1.

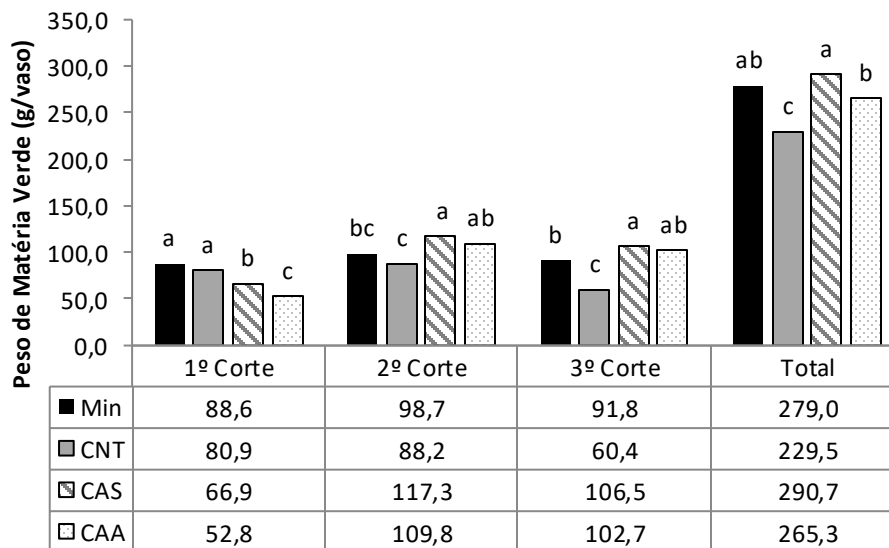


Figura 4.1 - Evolução da massa verde de azevém obtida em cada modalidade em cada um dos cortes realizados. Os valores apresentados são a média de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

A análise da figura mostra que no 1º corte, existiram diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) entre as modalidades, exceto entre o tratamento Min e CNT que deram origem às maiores produções de matéria verde. A produção de matéria verde obtida na modalidade com chorume não tratado mostrou-se significativamente superior às das modalidades com chorume tratado. Foi ainda notória, uma diferença entre os dois tratamentos com chorume acidificado sendo que no caso do CAA poderá ter havido algum efeito de toxicidade em resultado da acidificação com sulfato de alumínio.

Contudo, no 2º corte, foi observado um aumento significativo na produção de matéria verde quando foi realizada a aplicação de chorumes acidificados face à modalidade onde foi aplicado chorume não tratado. Foram obtidas produções semelhantes nas duas modalidades com chorume tratado. Com os tratamentos Min e CNT observaram-se produções de matéria verde sem diferenças significativas.

No 3º corte, acentuaram-se as diferenças entre a aplicação de chorume tratado e não tratado. As pequenas diferenças produtivas verificadas anteriormente entre os dois tratamentos CAS e CAA mantiveram-se neste corte. Com a diminuição na produção de matéria verde de azevém com chorume não tratado, as diferenças relativas à modalidade Min observadas no corte anterior acentuaram-se, passando a ser estatisticamente significativas. A comparação entre a modalidade Min com as modalidades com chorume tratado, mostra diferenças significativas apenas em relação ao CAS. Neste último corte, foi notório um pequeno decréscimo nas produções de biomassa que se deve ao término do ciclo vegetativo, pois quando se realizou o mesmo o azevém já se encontrava na fase de espigamento. Esta etapa do ciclo reprodutivo, pode levar à diminuição do afilhamento, à cessão do aparecimento de novas folhas nos caules reprodutivos e por conseguinte há uma quebra na produção de biomassa (Moreira, 2002).

Na modalidade CNT verificou-se no terceiro corte uma diminuição na produção de matéria verde mais acentuada. Esta foi a única modalidade à qual não foi administrada enxofre, tirando o presente no chorume que é em quantidade bastante diminuta, pelo que poderá ter havido uma carência deste nutriente e como tal o crescimento foi afetado. A privação deste elemento afeta maioritariamente as folhas mais recentes (Blake-Kalff et al., 1998), impedindo ou dificultando o seu desenvolvimento. Contudo, o uso de chorume não tratado pode não ser suficiente para suprimir todas as necessidades nutricionais, pois a sua utilização é estruturada

a partir das necessidades azotadas e pode desequilibrar os restantes nutrientes (Cavanagh et al., 2011) consequentemente afetando a produção.

O efeito da aplicação de chorume acidificado na produção das culturas pode, por vezes, tardar sendo necessário decorrer algum tempo até serem visíveis os efeitos da acidificação. Num estudo realizado por Fangueiro et al. (2015b) com aveia, apenas no segundo ano se obtiveram diferenças na produção da cultura. Face aos resultados produtivos nos três cortes, a proximidade de valores entre CAS e CAA, pode perspetivar como referido por Regueiro et al. (2016) que o sulfato de alumínio não compromete a produção e que poderá ser um substituto ao ácido sulfúrico. As diferenças aqui referidas são visíveis na Figura 4.2.

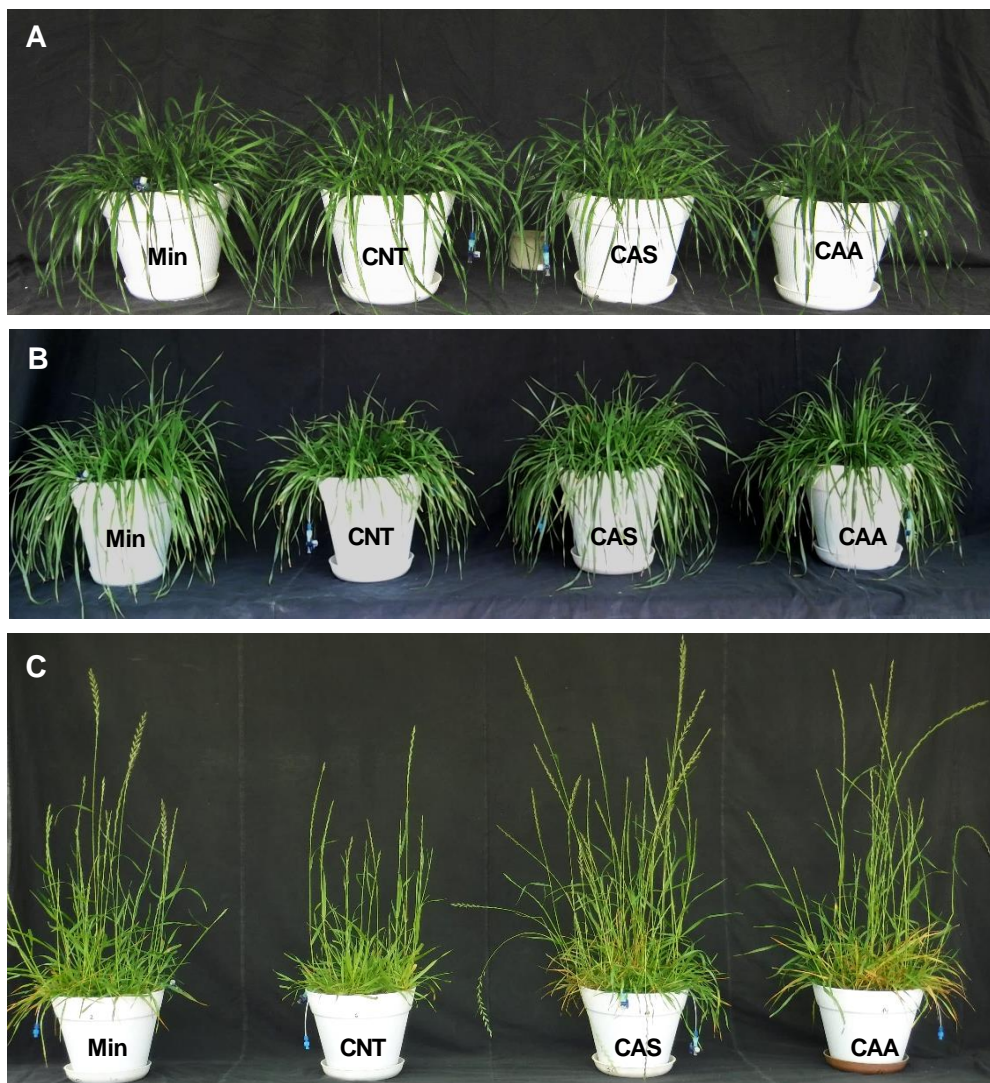


Figura 4.2 - Momentos anteriores ao primeiro (A), segundo (B) e terceiro (C) cortes. Em C, verifica-se que todas as plantas se encontravam no estado vegetativo de espigamento.

**Matéria seca**

Os valores de matéria seca obtida em cada corte são apresentados na Figura 4.3.

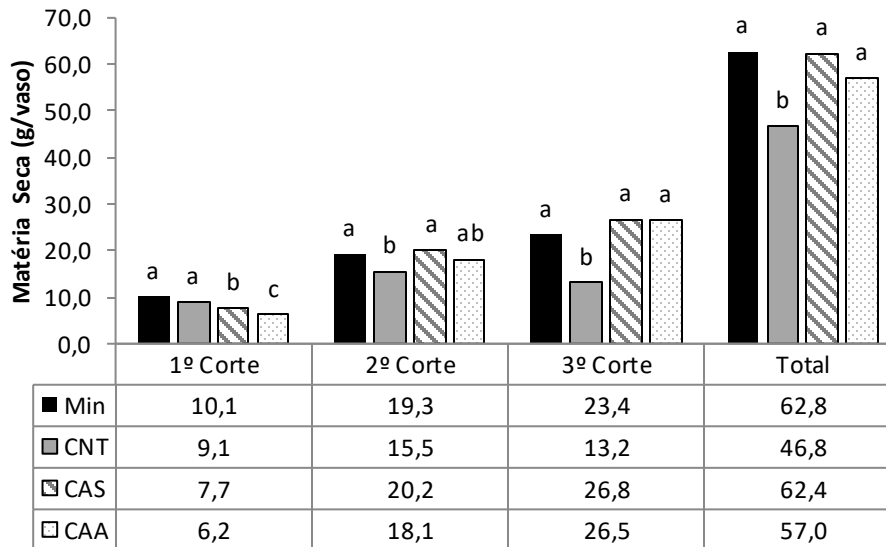


Figura 4.3 - Evolução da massa seca de azevém obtida em cada modalidade em cada um dos cortes realizados. Os valores apresentados são a média de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferentes à  $P < 0,05$ .

No 1º corte foi obtida maior produção de matéria seca com o chorume não tratado relativamente aos dois tratamentos com chorume tratado. O chorume acidificado com sulfato de alumínio originou uma produção de matéria seca de azevém estatisticamente inferior à proporcionada pelo chorume acidificado com ácido sulfúrico. As produções obtidas com Min e CNT, não se revelaram estatisticamente diferentes, mas verificou-se uma vantagem produtiva do Min para o CAS e CAA.

No segundo e terceiro cortes, não se observam diferenças significativas na matéria seca produzida nos tratamentos Min, CAS e CAA. As produções obtidas nestes tratamentos foram significativamente superiores às com CNT, exceto no caso do CAA no segundo corte. No 3º corte, as diferenças observadas entre o Min e CNT acentuaram-se, tendo-se verificado o mesmo entre CNT e as modalidades referentes aos chorumes tratados.

Os valores aqui observados no terceiro corte estão dentro do intervalo de valores esperados para o estado fenológico (espigamento) em que se encontrava o azevém quando

foi cortado pela última vez (Moreira, 2002). No espigamento o intuito da planta é a reprodução e não o crescimento vegetativo, pelo que reduz a absorção de água e de nutrientes. É de referir que as condições de temperatura, humidade e luminosidade da estufa, onde foi realizado o ensaio, propiciaram a ocorrência deste estado fenológico.

### **Macronutrientes**

Constam no Quadro 4.1 as concentrações médias dos macronutrientes azoto, fósforo, potássio, cálcio e magnésio em cada corte expressas no teor de matéria seca de azevém. Foi observada uma diminuição das concentrações médias de macronutrientes em todas as modalidades ao longo dos três cortes.

Quadro 4.1 - Concentração de macronutrientes nas plantas de azevém em cada corte. Os valores apresentados são a média de 4 repetições.

Nutriente	Corte	Modalidade			
		Min	CNT	CAS	CAA
N (g N/kg MS)	1 º Corte	<sup>a</sup> 50,86 <sup>b</sup>	52,83 <sup>ab</sup>	56,32 <sup>ab</sup>	57,84 <sup>a</sup>
	2 º Corte	18,11 <sup>b</sup>	22,97 <sup>ab</sup>	23,91 <sup>a</sup>	27,41 <sup>a</sup>
	3 º Corte	11,56 <sup>b</sup>	19,83 <sup>a</sup>	11,88 <sup>b</sup>	12,06 <sup>b</sup>
P (g P/kg MS)	1 º Corte	6,83 <sup>a</sup>	6,04 <sup>b</sup>	6,33 <sup>ab</sup>	4,75 <sup>c</sup>
	2 º Corte	3,35 <sup>ab</sup>	3,48 <sup>a</sup>	3,08 <sup>ab</sup>	2,55 <sup>b</sup>
	3 º Corte	2,23 <sup>b</sup>	3,81 <sup>a</sup>	2,33 <sup>b</sup>	1,70 <sup>b</sup>
K (g K/kg MS)	1 º Corte	47,65 <sup>a</sup>	46,45 <sup>a</sup>	59,24 <sup>a</sup>	59,15 <sup>a</sup>
	2 º Corte	20,93 <sup>a</sup>	25,40 <sup>a</sup>	28,91 <sup>a</sup>	28,08 <sup>a</sup>
	3 º Corte	9,94 <sup>a</sup>	16,01 <sup>a</sup>	11,46 <sup>a</sup>	11,06 <sup>a</sup>
Ca (g Ca/kg MS)	1 º Corte	2,85 <sup>a</sup>	2,89 <sup>a</sup>	2,27 <sup>a</sup>	3,72 <sup>a</sup>
	2 º Corte	3,37 <sup>a</sup>	3,33 <sup>a</sup>	3,80 <sup>a</sup>	3,37 <sup>a</sup>
	3 º Corte	5,36 <sup>a</sup>	6,48 <sup>a</sup>	4,90 <sup>a</sup>	4,14 <sup>a</sup>
Mg (g Mg/kg MS)	1 º Corte	2,52 <sup>a</sup>	2,70 <sup>a</sup>	2,51 <sup>a</sup>	3,29 <sup>a</sup>
	2 º Corte	2,80 <sup>a</sup>	2,62 <sup>a</sup>	3,00 <sup>a</sup>	2,97 <sup>a</sup>
	3 º Corte	2,27 <sup>a</sup>	2,11 <sup>a</sup>	2,29 <sup>a</sup>	2,74 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Em cada linha, valores seguidos da mesma letra não são estatisticamente diferentes (P < 0,05).

O N é essencial para o crescimento da planta, para produção de aminoácidos e proteínas (Grusak, 2002). É possível verificar uma concentração média de N mais elevada nas plantas obtidas no tratamento CAA relativamente ao CAS e CNT, embora estas diferenças não sejam

estatisticamente significativas. Esta tendência era espetável dada a produção no CAA ter sido menor, levando a concentrações de N maiores. A aplicação de adubos minerais conduziu a valores médios de N menores que os proporcionados pela aplicação de chorumes, tanto tratados como o não tratado, com diferenças significativas apenas relativamente ao CAA.

Quando se comparam as concentrações das plantas obtidas de Min face às concentrações de N das plantas de CAS e CAA, há um notório desenvolvimento positivo dos teores de N nos últimos que é coerente com a maior produção obtida, dada a importância do azoto para o desenvolvimento foliar (Grusak, 2002).

No 2º corte, os chorumes tratados destacaram-se positivamente face à aplicação do não tratado, apresentando concentrações de N mais elevadas, embora sem diferenças estatísticas entre si. O Min conduziu aos menores valores médios de concentração de N, sem diferenças estatísticas para o CNT e apresentando uma clara distinção relativamente aos chorumes tratados (Quadro 4.1).

Quanto ao 3º corte, a concentração de azoto no CNT mostrou-se superior a todas as outras modalidades, o que era expectável dada a menor produção obtida neste tratamento. Da mesma forma, não se observaram diferenças significativas entre Min, CAA e CAS.

A maior concentração de azoto mineral nos chorumes tratados (Sorensen e Eriksen, 2009), pode justificar as maiores concentrações de N nas plantas apresentados nestas modalidades até ao 2º corte. No entanto, o atraso na nitrificação do azoto observado em solos fertilizados com chorume acidificado relativamente ao chorume não tratado (Fangueiro et al., 2015a), poderá explicar os resultados obtidos no terceiro corte.

A redução das concentrações de N verificada nas plantas do 3º corte pode ser ainda indicador de que além de se ter obtido maior produção, estas já tinham atingido o final do ciclo vegetativo como referido anteriormente. É, ainda, notória uma deficiência em N, apesar de ter sido feita uma adubação de cobertura após cada corte, uma vez que os valores médios observados são inferiores ao intervalo 30-42 g/kg MS referido por Bergmann, (1992) como adequado. Com efeitos as plantas apresentaram-se amareladas, em particular as folhas mais velhas, como visível na Figura 4.4.



Figura 4.4 - Efeito da carência de azoto nas folhas de azevém.

Referente ao fósforo, no 1º corte, o CNT permitiu obter maiores concentrações deste elemento nas plantas relativamente ao CAA, mas menores concentrações em relação ao CAS. Ao longo dos três cortes, as concentrações médias de P foram sempre superiores nas plantas obtidas no CAS do que no CAA, indicativo de que poderá ter havido menor quantidade de P disponível para a planta neste último tratamento. Ainda no 1º corte verificou-se um destaque na concentração de P nas plantas obtidas no tratamento Min relativo ao CNT e ainda ao CAS e CAA, embora as diferenças entre Min e CAS não tenham sido estatisticamente diferentes.

A partir do 2º corte, verificou-se uma disparidade de valores médios de P nas plantas obtidas com chorume não tratado relativamente às outras modalidades, apresentando maiores valores. Porém foi possível observar semelhanças estatísticas nas concentrações de P entre Min, CAS e CNT. Ao fim do 3º corte, a disparidade referida anteriormente acentua-se entre o CNT, Min e CAS, sendo que o primeiro se revelou superior.

Quanto às concentrações adequadas de fósforo no azevém, seriam espetáveis valores entre os 3,5-5,0 g/kg MS (Bergmann, 1992). Apenas as plantas obtidas com CAA mostraram teores inferiores aos considerados adequados no 2º e 3º cortes assim com nos tratamentos Min e CAS aquando do 3º corte.

Com mais detalhe, serão referidos nos capítulos 4.2 e 4.3, os aspetos que afetam as exportações deste elemento nas plantas e a disponibilidade de P no solo, a fim de se inferir se algum dos tratamentos realizados, nomeadamente o uso de sulfato de alumínio terá condicionado os efeitos obtidos.

Quanto aos outros macronutrientes K, Ca e Mg não se observaram diferenças entre as modalidades em cada corte relativamente aos teores médios observados destes elementos. Assim, infere-se que as diferentes aplicações têm efeitos similares e não interferem na composição química das plantas de formas distintas. Todavia, observou-se uma diminuição gradual dos valores médios de K nas plantas obtidas em todas as modalidades que podem ser justificadas pelo aumento na produção que faz com que diminua a concentração deste elemento. Este macronutriente deveria apresentar valores médios entre 25-35 g/kg MS (Bergmann, 1992). Porém, a partir do 2º corte, no caso de Min e no 3º corte em todas as modalidades ensaiadas se constataram teores insuficientes de K.

No respeitante ao Ca e ao Mg os tratamentos previamente realizados ao chorume, assim como Min e CNT, não afetaram a concentração destes elementos nas plantas. No final do ensaio, já se tinham atingindo os valores considerados adequados de 6-12 g/kg MS no caso do cálcio e de 2-5 g/kg MS no caso do magnésio (Bergmann, 1992). Nas plantas existe uma preponderância para o aumento da concentração de Ca e Mg na constituição das mesmas com o avanço do estado fenológico (Freixial e Barros, 2012).



## 4.2 Exportações de nutrientes pelas plantas

### Azoto

Na Figura 4.5 constam os valores médios de exportação de azoto realizada pelas plantas de azevém nos cortes em cada modalidade considerada no ensaio e a totalidade de N exportado.

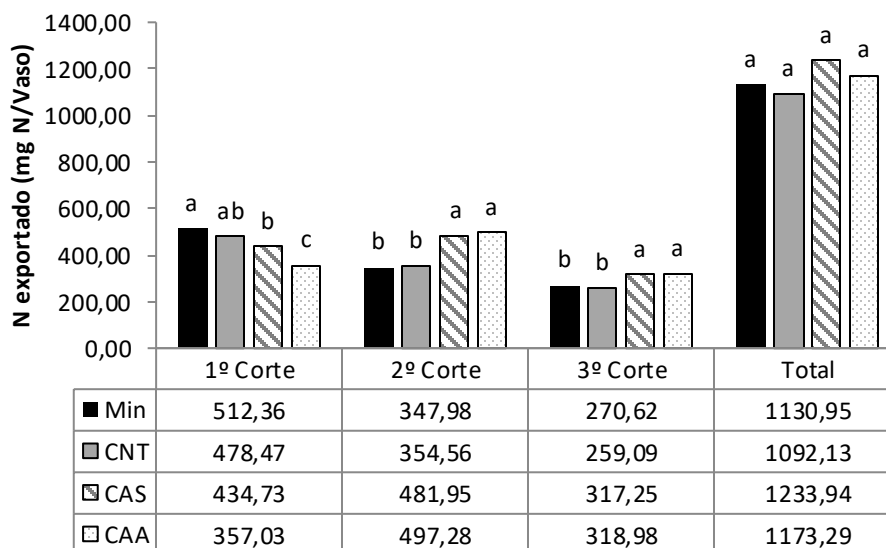


Figura 4.5 - Exportação de azoto pelas plantas de azevém em cada modalidade para cada um dos cortes considerados e valor total. Valores médios de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

No 1º corte verificaram-se diferenças significativas entre as exportações médias de N nas plantas obtidas com Min, CAS e CAA, enquanto que o CNT originou valores similares ao Min e CAS, mas estatisticamente superiores ao CAA. O CAA conduziu a uma concentração azotada maior que o CAS, neste corte, e originou menores exportações de N, devido à menor produção de matéria seca que proporcionou.

No 2º corte, a aplicação de chorume acidificado originou as maiores exportações de N significativamente superiores aos valores obtidos no CNT e Min. No 3º corte foi observado o mesmo comportamento estatístico nas exportações de N. Não obstante, os valores médios de N exportado diminuiram relativamente ao 2º corte, o que poderá ter-se devido ao desenvolvimento reprodutivo por parte das plantas (espigamento) (Moreira, 2002).

Apesar das diferenças obtidas em cada corte, o valor total de azoto exportado pelas plantas não variou de forma estatisticamente significativa entre tratamentos (Figura 4.5). Este resultado ilustra o facto de o chorume tratado ou não tratado poder ser considerado como um bom substituto dos adubos minerais na adubação de fundo.

Contudo, comparando os teores totais de N amoniacal exportado relativamente ao aplicado no solo ao longo do ensaio, as modalidades CAS e CAA obtiveram 98,7% e 93,9% de aproveitamento de N, respetivamente. Não obstante, a aplicação de adubo mineral permitiu uma utilização do N aplicado de 90,5%, valor próximo das modalidades anteriores. A aplicação de chorume não acidificado, permitiu às plantas uma absorção de 87,4% do  $\text{NH}_4^+$  aplicado ao solo. Estas disparidades observadas em termos percentuais remetem para o referido relativamente ao atraso na nitrificação que traduz um maior potencial de fertilização dos chorumes acidificados (Fangueiro et al., 2015a; Hjorth et al., 2015). As diferenças em termos percentuais do N exportado poderiam ser justificadas pelas menores perdas de N por volatilização, verificadas aquando da acidificação do chorume. Contudo, no contexto do presente ensaio, em todas as modalidades o chorume foi incorporado no solo, podendo então ser o resultado da dissolução mais lenta de N nas modalidades onde o chorume foi previamente acidificado.

### Fósforo

Na Figura 4.6 podem ser observados os valores de fósforo exportado pelas plantas de azevém em cada modalidade e cada corte, assim como a totalidade de P exportado.

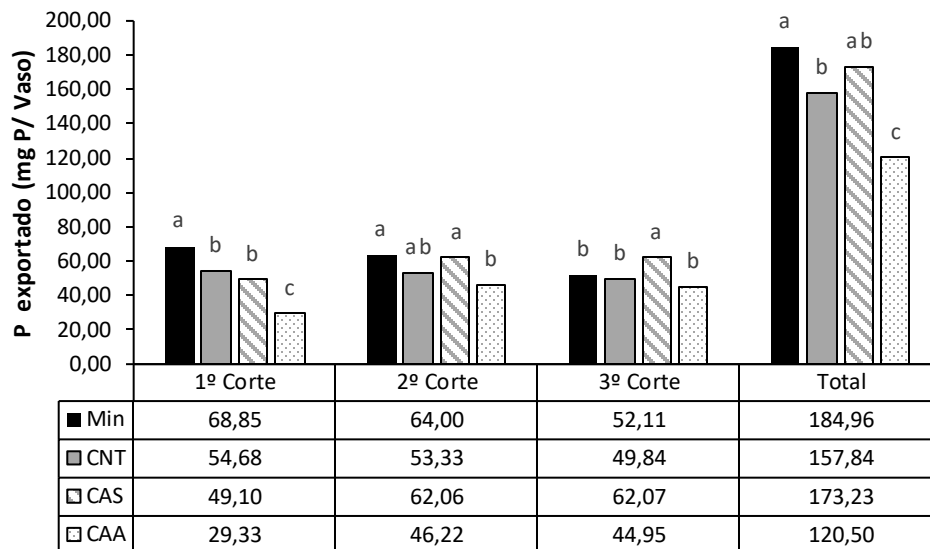


Figura 4.6 - Exportação de fósforo pelas plantas de azevém em cada modalidade para cada um dos cortes considerados e valor total. Valor médio de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

A menor exportação de P nas plantas no 1º corte foi observada com CAA em acordo com o que já foi descrito nas secções anteriores e dando indicação de que poderá ter havido menor quantidade de P disponível nesta modalidade. A acidificação com ácido sulfúrico não demonstrou qualquer efeito sobre a exportação de P em relação ao CNT em todo o ensaio exceto no terceiro.

A partir do 2º corte, como se verifica na Figura 4.6, a exportação de P pelas plantas de azevém aumentou nos tratamentos com chorumes acidificados e diminuiu nas outras modalidades, sem diferenças significativas para a verificada com CNT. Apesar disto, a exportação de P proporcionada por CAA continua a ser a menor comparativamente às restantes. Neste corte, as exportações deste nutriente aproximaram-se nos tratamentos Min e CNT. Ainda neste corte, as exportações de P observadas no CAS alcançaram valores idênticos ao Min. Os resultados obtidos podem ser indicativos de que o chorume acidificado com sulfato de alumínio pode tardar na libertação de P (Regueiro et al., 2016b).

No final do ensaio, os chorumes acidificados conduziram a exportações de P semelhantes aos valores observados no corte anterior. Verificou-se uma igualdade estatística entre os Min, CNT e CAA, sendo que o último continua a apresentar as menores exportações médias de P.

Comparando os valores totais de P exportado foi notório o menor valor obtido com CAA enquanto que CAS não diferem nem de Min nem de CNT. A adubação mineral predispõe a maior disponibilidade dos elementos enquanto que a aplicação de corretivos orgânicos pode não disponibilizar por completo os nutrientes (De Varennes, 2003). Atendendo à menor exportação de P observada nos tratamentos com chorume acidificado com sulfato de alumínio, será necessário verificar a existência de problemas na disponibilidade de P nesta modalidade.

No entanto, pelos dados do capítulo 4.3, esta modalidade conduziu a maiores teores de fósforo extraível no solo no final do ensaio. Sabe-se que o uso de sulfato de alumínio como aditivo acidificante permite diminuir as perdas de P por lixiviação, mas não aumenta a disponibilidade de P (Regueiro et al., 2016b). Ao longo dos cortes, o CAS destacou-se na exportação de P, contudo não foi a modalidade que menor teor de fósforo extraível apresentou no solo no final do ensaio. Tal sugere que a forma de P que se encontra no solo com este tratamento deve ser facilmente assimilável pelas plantas.

As plantas produzidas com o chorume acidificado com sulfato de alumínio parecem ter utilizado 30,9% do P aplicado ao solo. O Min e o CAS recuperaram 44,3% e 44,4% de P, respetivamente, demonstrando ser as modalidades que melhor permitiram às plantas aproveitar este macronutriente. As plantas de azevém com CNT, aparentaram ser mais eficazes no aproveitamento do P adicionado ao solo que as produzidas com CAA, recuperando 40,5% do P, mas não que com o CAS.

Contrariamente ao que acontece com o azoto, o P não entra em consumo de luxo. Pode ter algumas repercussões negativas ao interagir com zinco, não sendo visível, no entanto, qualquer efeito na quantidade ou qualidade produzida da cultura (Quelhas, 2015). Quando o P excede o teor adequado para a correta nutrição da cultura, é lixiviado e passa para águas superficiais, subsequentemente as algas desenvolvem-se. O problema associado é eutrofização, aquando da morte destas (Canfield et al., 2005). Segundo De Varennes (2003), quando os níveis de P ultrapassam os 10-20 g/kg de matéria seca é considerado tóxico, facto

que não sucedeu em nenhuma das modalidades deste ensaio. Para além disso, o sistema radicular é afetado e as associações micorrízicas não se estabelecem.

### Potássio

Na Figura 4.7 podem ser verificadas as exportações de potássio pelo azevém, onde não se observam diferenças significativas nem entre cada modalidade nem em cada corte.

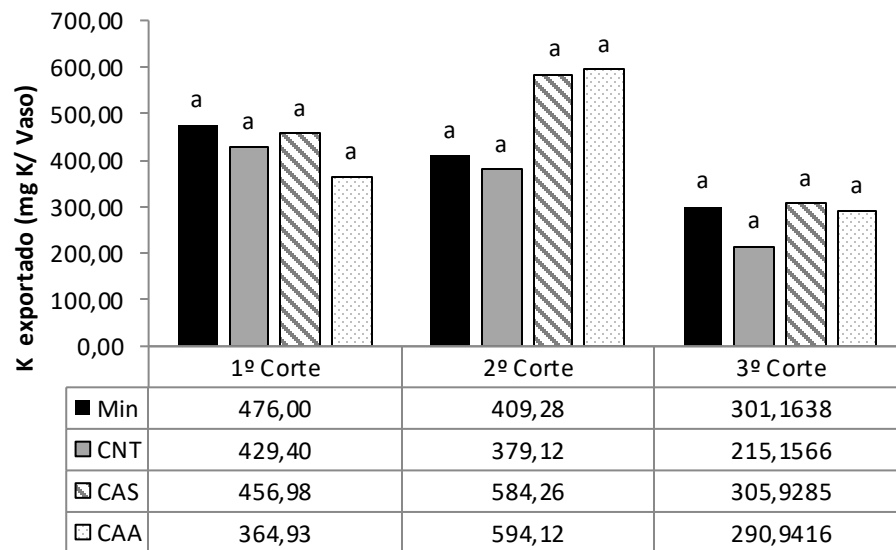


Figura 4.7 - Exportação de potássio pelas plantas de azevém em cada modalidade para cada um dos cortes considerados e valor total. Valor médio de 4 repetições. Para cada corte, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

No entanto, as exportações médias obtidas de K nas plantas com o CAS e CAA no segundo corte, mostraram-se superiores aos valores obtidos nos outros dois tratamentos, indicando uma maior disponibilidade e utilização de K nestes tratamentos. À semelhança do que ocorreu com o N, houve uma diminuição geral da exportação de K no 3º corte, mais acentuada nas plantas das modalidades CAS e CAA. O sucedido levou à carência deste macronutriente, não só nesta modalidade como nas restantes. Tal corrobora a carência de K no solo, razão pela qual será necessário averiguar a sua extração nos capítulos seguintes.

### **4.3 Impacto das modalidades ensaiadas nas propriedades do solo**

Nos subcapítulos seguintes serão analisados alguns parâmetros relativos ao solo, nomeadamente o pH, condutividade, concentração de azoto amoniacal e nítrico, concentração de fósforo e potássio extraível. Estes dados foram obtidos na ausência de plantas no ensaio de incubação onde foram usadas unidades experimentais 60 vezes menores que as dos vasos. A sua realização permitiu inferir sobre os efeitos da aplicação ao solo de chorume acidificado, de chorume não tratado e de adubos minerais ao longo do tempo, sem ter em consideração os efeitos da cultura, ou seja, permitiu realizar uma análise temporal das características aludidas anteriormente para cada modalidade aplicada.

Os tempos referidos no capítulo 4.3.1 representam as diversas recolhas realizadas ao longo do ensaio, sendo elas:  $T_0$ : no dia da instalação do ensaio;  $T_1$ : 24 dias após o início;  $T_2$ : 51 dias após o início;  $T_3$ : 81 dias após o início.

O solo utilizado no ensaio em vasos foi também analisado no fim do mesmo sendo que todos os dados referentes a estas amostras serão apresentados no capítulo 4.3.2.

### 4.3.1 Ensaio de incubação

#### *pH e condutividade*

Na Figura 4.8 consta a variação temporal dos valores de pH no ensaio de incubação nas modalidades consideradas.

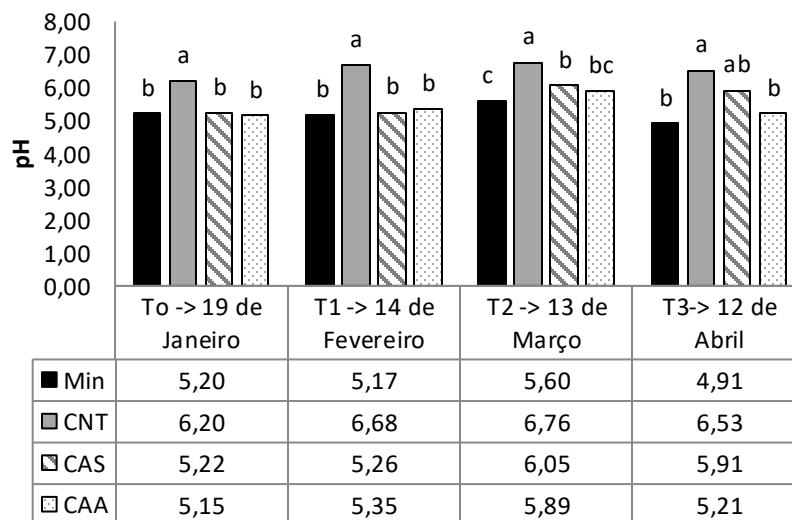


Figura 4.8 - Variação do pH do solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

Ao  $T_0$  foi possível verificar que a calagem realizada em todos os tratamentos apenas foi eficaz no chorume não tratado pois foi o único tratamento cujo pH se manteve perto da neutralidade. Quanto à aplicação de chorume acidificado este demonstrou um comportamento semelhante à aplicação dos adubos minerais, não tendo sido observado qualquer diminuição de pH do solo.

Ao  $T_2$ , observou-se uma subida do pH do solo mais acentuada nos tratamentos CAS e CAA relativamente ao CNT, apesar de esse último continuar com valores mais elevados (Figura 4.8). O tratamento Min apresentou no  $T_2$  o solo mais ácido face às restantes, embora o valor de pH apresentado não tenha sido estatisticamente diferente de CAA.

Aquando de T<sub>3</sub>, foi visível uma redução dos valores de pH nos solos de todas as modalidades. O CNT continuou a destacar-se face aos restantes com valores superiores. As diferenças anteriormente referidas entre os tratamentos CAS e CAA tornaram-se ainda mais distintas, apresentando o último similaridades com Min. Contudo, os valores de pH determinados em Min, CAS e CAA não se revelaram estatisticamente diferentes.

A diminuição de pH menos significativa foi obtida com a aplicação de chorume não tratado onde o pH manteve-se próximo de neutralidade. As restantes modalidades apresentaram sempre valores muito próximos de pH 5. A aplicação de chorume tratado, com o tempo, pode alterar o valor de pH de solo (Fangueiro et al., 2015b) e em estudos realizados por Sorensen e Eriksen, (2009) verificou-se um aumento do pH após algumas semanas tanto no chorume tratado como no CNT. Tal não se verificou neste ensaio, o pH inicial do solo era de 5,5 tendo sido realizada calagem para o neutralizar o que apenas sucedeu com CNT.

Na Figura 4.9 pode ser observada a variação temporal dos valores médios de condutividade nas modalidades no ensaio de incubação.

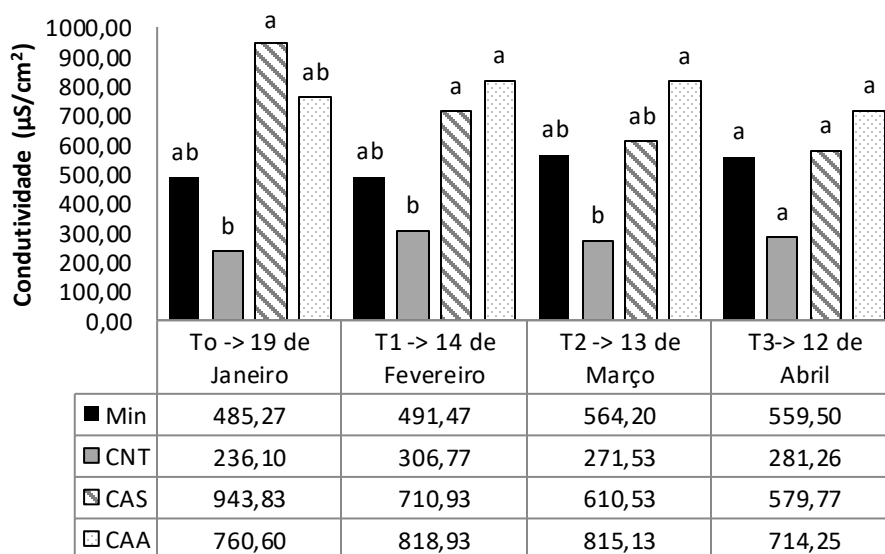


Figura 4.9 - Variação da condutividade do solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

No que se refere à variação da condutividade, em todas as amostragens realizadas o CNT mostrou não só valores mais baixos que as modalidades onde o chorume foi tratado como também que modalidade Min. Não se observaram diferenças significativas entre as duas



modalidades com chorume acidificado nem com o tratamento Min. Não obstante às variações ao longo do período de incubação, na última recolha apesar de observadas discrepâncias de valores, os tratamentos revelaram-se estatisticamente equivalentes.

A redução no pH dos chorumes é normalmente acompanhada pela solubilização de nutrientes e consequente aumento na condutividade (Hjorth et al., 2015). Existem inúmeros fatores que podem afetar a condutividades do solo, tais como diferenças nos micronutrientes ou troca de cátions e aumento do tamanho das partículas (Hjorth et al., 2015). É possível notar disparidades nos valores da condutividade entre as datas de amostragem, excetuando no caso do CAA (Figura 4.9). Isto pode querer indicar que o CAA permite reter os minerais em formas mais estáveis no solo. O sulfato de alumínio é utilizado como coagulante o que quer dizer que retém partículas mais facilmente, pelo que os valores mais elevados de condutividade são assim presumíveis e coerentes com os dados presentes na Figura 4.9 (Regueiro et al., 2016a).

#### ***Potássio e fósforo extraíveis pelo método de Egnér-Riehm***

Os níveis de fósforo e potássio extraíveis foram medidos através do método de Egnér-Riehm. Contudo, não se verificaram nenhuma diferença estatísticas entre as modalidades em cada corte (anexo 7.1). Razão pela qual se utilizou outra metodologia, a extração pelo  $\text{CaCl}_2$ , para a avaliação do P extraível no solo.

#### ***Fósforo extraível pelo método de $\text{CaCl}_2$***

Na Figura 4.10, observa-se a variação temporal da concentração de fósforo extraível utilizando o método de  $\text{CaCl}_2$  no ensaio de incubação. O solo utilizado apresentava baixos teores em P, pelo que as diferenças observadas deverão ser o reflexo das alterações ocorridas com a aplicação dos diferentes tratamentos e suas interações com o solo.

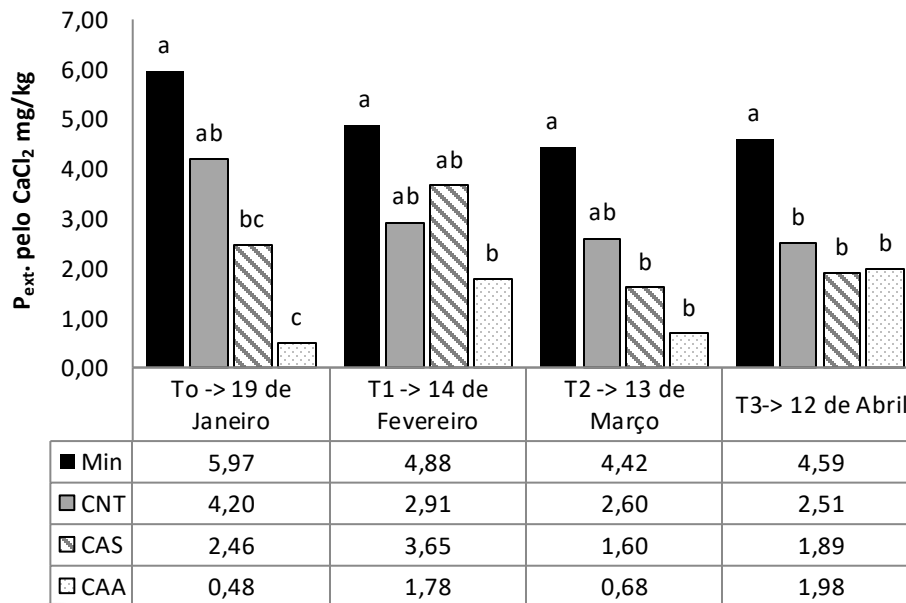


Figura 4.10 - Variação da concentração de fósforo extraível pelo método de  $\text{CaCl}_2$  no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

Em  $T_0$ , comparando as modalidades de chorumes, observou-se uma distinção positiva do chorume não tratado, embora sem diferenças estatísticas relativamente a CAS. Comparando CAS e CAA, foram observadas maiores concentrações médias de  $P_{\text{ext}}$  no caso da utilização de ácido sulfúrico, embora as diferenças não sejam significativas em termos estatísticos, podendo ser um indiciador que o CAA leva a imobilização inicial de algum P. O tratamento Min destacou-se e de entre as quatro modalidades demonstrando ter os maiores valores médios de  $P_{\text{ext}}$  no início do ensaio, sem diferenças para o CNT

Na segunda recolha realizada, não se observaram diferenças na concentração de fósforo extraível entre CNT, CAS e Min nem entre os três tratamentos com chorume sendo apenas o CAA estatisticamente diferente de Min. A partir de  $T_2$ , CAS e CAA apresentaram valores significativamente inferiores ao Min, embora similares ao CNT.

A presença de elementos como ferro e alumínio não cristalinos, que têm um elevado poder de retenção de P, podem conduzir a valores de  $P_{\text{total}}$  no solo superiores mas que não estão sob a forma extraível (Horta e Torrent, 2010; Xxv, 2002). Temos assim indícios de que a

aplicação de sulfato de alumínio como acidificante pode resultar na retenção de fósforo pela formação de compostos insolúveis com alumínio (Regueiro et al., 2016a).

### **Azoto amoniacal e azoto nítrico**

O azoto nítrico ( $\text{NO}_3^-$ ) e o azoto amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) são as formas absorvidas pelas plantas pelo que as suas concentrações no solo podem justificar as diferenças de produção e exportação de N referidas anteriormente (Grusak, 2002; Njinga et al., 2013). Por outro lado, estudos anteriores referem que a utilização de chorumes acidificados tem associado um potencial efeito inibidor ou “retardador” da nitrificação, pelo que poderá contribuir para a redução da lixiviação de  $\text{NO}_3^-$  (Fangueiro et al., 2013), tornando relevante verificar os seus valores ao longo do ensaio da incubação.

### **Azoto amoniacal**

Na Figura 4.11 apresentam-se as concentrações de azoto amoniacal dos tratamentos do presente ensaio ao longo do ensaio de incubação. A sua análise mostrou que, no início do ensaio ( $T_0$ ), não se verificaram diferenças estatísticas entre os tratamentos ensaiados.

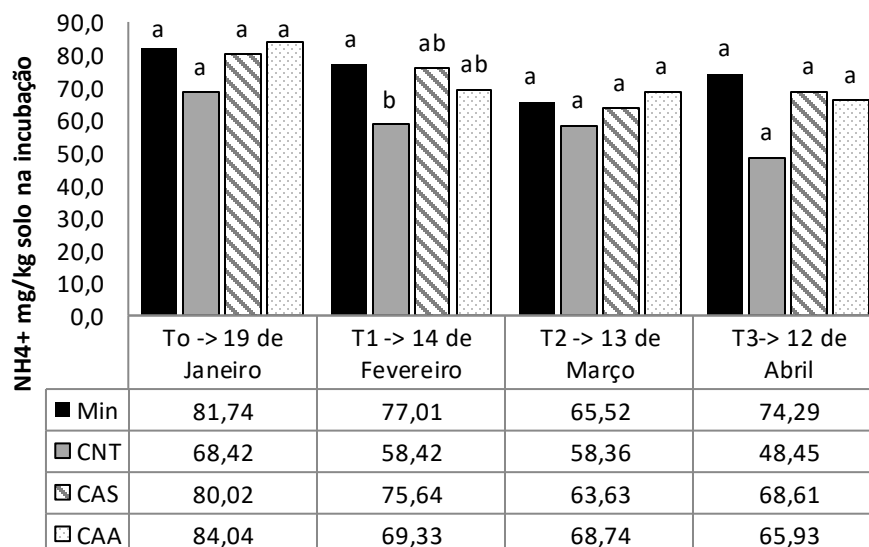


Figura 4.11 - Variação dos valores de azoto amoniacal no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

Contudo, os valores médios de  $\text{NH}_4^+$  na modalidade CNT permaneceram sempre inferiores aos das restantes, embora as diferenças sejam apenas significativas em  $T_1$  relativamente a Min. Em  $T_1$ , verifica-se uma diminuição generalizada. A partir de  $T_2$ , os valores médios de azoto amoniacal voltam a ser estatisticamente iguais nas quatro modalidades.

Foi notória a semelhança entre os tratamentos Min e CAS tanto a nível dos teores de azoto amoniacal como de dinâmicas de comportamento. O azoto está mais disponível quando a acidificação é realizada comparativamente à aplicação do chorume não tratado como é visível na Figura 4.11, corroborando os resultados de Regueiro et al., (2016a). No caso do CAA, é visível uma estabilização do teor de  $\text{NH}_4^+$  a partir de  $T_1$ , podendo sugerindo que a aplicação do sulfato de alumínio não retém mais intensamente o azoto e liberta-o gradualmente. A acidificação do chorume não influencia as concentrações azotadas presentes no chorume (Sorensen e Eriksen, 2009). Deste modo, quaisquer alterações que ocorram no solo são o resultado de diferenças de interação entre o chorume e o solo. Fangueiro et al. (2015a), obtiveram um aumento da concentração de azoto amoniacal nos chorumes tratados relativamente ao não tratado, por mais de 60 dias. No presente trabalho, não foi possível verificar o referido pelos autores, embora não tenha havido nenhuma diminuição da concentração de  $\text{NH}_4^+$  (Fangueiro et al., 2015a).

### Azoto nítrico

As variações na concentração de azoto nítrico nas amostras de solo ao longo do ensaio de incubação podem ser consultadas na Figura 4.12.

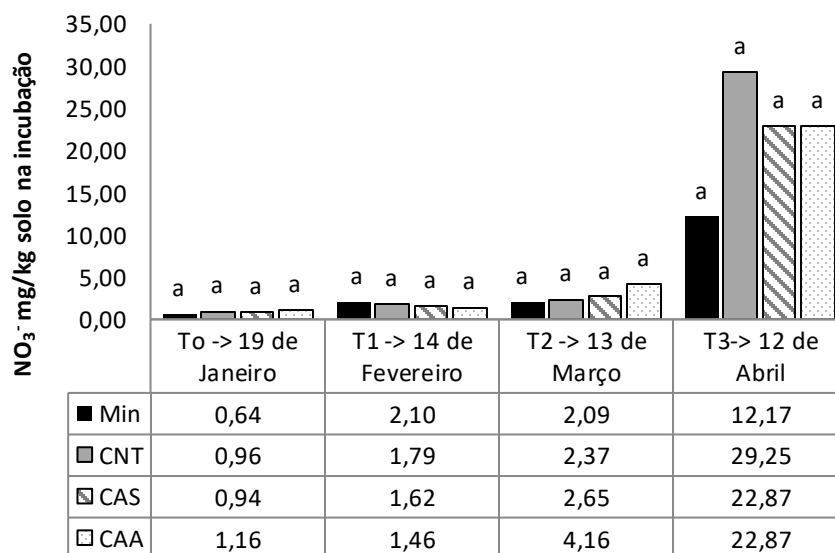


Figura 4.12 - Variação dos valores de azoto nítrico no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

Em nenhuma das recolhas realizadas no período de incubação foram observadas diferenças significativas no teor de azoto nítrico. Apesar disso, ao longo da incubação, observou-se um ligeiro aumento dos valores de azoto nítrico.

### 4.3.2 Caraterização do solo no final do ensaio em vasos

#### *pH e condutividade*

Os valores médios de pH e condutividade do solo no final do ensaio nas modalidades consideradas estão explanados no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 - Valores médios de pH e condutividade observados no final do ensaio em vasos (n=4) e os valores iniciais de pH e condutividade do solo utilizado.

	Modalidades				
	Inicial	Min	CNT	CAS	CAA
<b>pH</b>	5,50	<sup>a</sup> 4,9 <sup>b</sup>	6,16 <sup>a</sup>	4,94 <sup>b</sup>	4,71 <sup>c</sup>
<b>Condutividade (<math>\mu\text{S}/\text{cm}^2</math>)</b>	60,00	153,6 <sup>b</sup>	39,23 <sup>b</sup>	352,65 <sup>a</sup>	525,88 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Em cada linha, valores seguidos da mesma letra não são estatisticamente diferentes ( $P < 0,05$ ).

Segundo Cote e Ndayegamiye, (1989), a aplicação de chorume não tratado não modifica o pH do solo, facto comprovado pelos resultados obtidos, onde se observou um pH neutro em CNT efeito da calagem. No entanto, a aplicação de chorumes acidificados deu origem a uma redução do pH.

Observou-se uma maior condutividade nos solos dos tratamentos CAS e CAA no fim do ensaio, em relação ao CNT e ao Min. É ainda de referir que se obteve um valor mais elevado de condutividade no tratamento CAA do que no CAS.

O padrão nos resultados de condutividade foi semelhante ao observado no ensaio de incubação. Os menores valores médios observados poderão ser explicados pela ação do azevém na extração de nutrientes que influencia este teor (Hjorth et al., 2015).

**Azoto amoniacal e nítrico, fósforo extraível e disponível e potássio disponível**

Constam no Quadro 4.3 os valores médios da concentração em azoto amoniacal e nítrico, fósforo extraível pelo método  $\text{CaCl}_2$  e fósforo e potássio extraíveis pelo método de Egnér-Riehm observados no solo no final do ensaio, nas diferentes modalidades.

Não se observaram diferenças significativas entre tratamentos em termos de  $\text{NH}_4^+$ . No caso da concentração de nitrato no solo, apenas o CAA deu origem a valores inferiores aos observados no Min e CNT. No entanto, é de referir, que nos tratamentos CAS e CAA, os valores médios de nitrato no solo foram inferiores aos obtidos nos outros dois tratamentos.

Quadro 4.3 - Valores médios de concentração de azoto amoniacal, nítrico, fósforo extraível pelos métodos  $\text{CaCl}_2$  e Egnér-Riehm e o potássio extraível observados no final do ensaio nos vasos.

Característica do solo	Modalidade			
	Min	CNT	CAS	CAA
<b>N-<math>\text{NH}_4^+</math> (mg/kg)</b>	<sup>a</sup> 3,71 <sup>a</sup>	4,35 <sup>a</sup>	3,76 <sup>a</sup>	3,76 <sup>a</sup>
<b>N-<math>\text{NO}_3^-</math> (mg/kg)</b>	7,52 <sup>a</sup>	7,95 <sup>a</sup>	4,03 <sup>ab</sup>	2,47 <sup>b</sup>
<b>P<sub>ext</sub> <math>\text{CaCl}_2</math> (mg/kg)</b>	5,51 <sup>a</sup>	2,41 <sup>ab</sup>	0,45 <sup>b</sup>	3,74 <sup>ab</sup>
<b>P<sub>ext</sub>-<math>\text{P}_2\text{O}_5</math> Egnér-Riehm (mg/kg)</b>	33,04 <sup>b</sup>	29,05 <sup>b</sup>	32,39 <sup>b</sup>	47,61 <sup>a</sup>
<b>K Egnér-Riehm (mg/kg)</b>	37,00 <sup>b</sup>	91,50 <sup>a</sup>	45,25 <sup>b</sup>	35,25 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Em cada linha, valores seguidos da mesma letra não são estatisticamente diferentes ( $P < 0,05$ ).

No respeitante aos teores de P extraível com  $\text{CaCl}_2$  no final deste ensaio, o chorume não tratado conduziu a valores médios mais elevados face à aplicação de chorume acidificado com ácido sulfúrico, não ocorrendo o mesmo quando foi utilizado sulfato de alumínio. Esta observação permite inferir que apesar deste último tratamento ter dado origem a menores exportações, existia uma quantidade significativa de P extraível no solo. O Min apresentou-se como a modalidade que proporcionou os maiores teores de P extraível com  $\text{CaCl}_2$  como anteriormente verificado nas incubações. O CAA foi o único que se aproximou estatisticamente da utilização de adubos minerais, o que não se verificou anteriormente.

Considerando o P extraível pelo método de Egnér-Riehm, parece que as modalidades com chorume acidificado conseguem disponibilizar o P mais facilmente (Fangueiro et al., 2015a;

Petersen et al., 2013). Comparando com a utilização do adubo mineral, apenas o CAA mostrou ter melhor eficácia neste parâmetro. Em suma, as modalidades onde o chorume foi previamente tratado, no final do ensaio atingiram-se valores de  $P_{\text{ext}}$  Egnér-Riehm equitativos ou superiores ao uso de adubos minerais, usualmente comercializados. Por outro lado, a aplicação de chorume bovino pode resultar na mineralização do P e, conseqüentemente, levar à diminuição do seu teor (Roboredo et al., 2012).

Roboredo et al. (2012) observaram diferentes comportamentos na dinâmica de P presente no solo com a aplicação de chorume não acidificado relativamente ao chorume acidificado com ácido sulfúrico. Estes autores justificaram esta diferença na dinâmica do P no solo pelo aumento na solubilização de P, associado ao Ca, no caso de chorumes acidificados.

Não obstante, o P acumula-se maioritariamente em partículas de maiores dimensões quando se utiliza o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  enquanto que no  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tendem a acumular-se nas partículas de menores dimensões (Regueiro et al., 2016b), o que pode ter repercussões na facilidade com que as plantas absorvem o P.

A acidificação do chorume com ácido sulfúrico aumenta a fração disponível do P pois esta prevalece sobre as restantes, apesar de não serem visíveis efeitos na mineralização (Regueiro et al., 2016a; Roboredo et al., 2012). O uso de chorume acidificado com ácido sulfúrico pode levar à dissolução de alguns fosfatos inorgânicos, levando a um aumento da sua concentração. Num estudo realizado por Petersen et al. (2013) verificou-se um aumento na disponibilidade de fósforo a partir da acidificação que se considerou ter um efeito *starter* na cultura do milho.

Face aos valores de concentração de nutrientes nas plantas e respetivas exportações, assim como os valores de P extraível obtidos no final do ensaio, verificou-se uma aparente incongruência. As plantas produzidas com CAA foram as que menos P exportam, apesar desta modalidade apresentar no fim do ensaio os maiores teores médios de P extraível. Este facto corrobora o referido por Regueiro et al. (2016a) de que chorume acidificado com sulfato de alumínio, leva à diminuição na disponibilidade de P. Pode-se ainda por a hipótese de o chorume acidificado com sulfato de alumínio imobilizar temporariamente o P e que parte do P imobilizado foi novamente mineralizado durante o período de ensaio. Isto poderá explicar o aumento do valor de P exportado no CAA no segundo e terceiro corte, em relação ao primeiro



assim como os valores de P extraível no solo no fim do ensaio. Apesar de o P parecer ser mais extraível, a forma sob a qual se encontra no solo pode não corresponder à absorvível pelas plantas (De Varennes, 2003). Todavia, a presença de uma cultura no solo parece beneficiar a aplicação de chorume acidificado com o sulfato de alumínio pois esta aparenta absorver o alumínio responsável pela retenção de fósforo nas amostras da incubação. Fazendo a ressalva de que, o alumínio pode ser um elemento tóxico para as plantas, razão pela qual se verificou um crescimento mais diminuto na modalidade de CAA no primeiro corte.

No que se refere ao potássio, não há diferenças significativas nos tratamentos analisados, excetuando quando foi aplicado chorume de bovino. Os baixos teores destes elementos observados nas restantes modalidades resultaram nos reduzidos teores em K na constituição das plantas (Quadro 4.3). A aplicação de K ao solo deveria ter sido feita de forma fracionada, apesar de ser um elemento suscetível de lixiviação em solos arenosos (Maathuis, 2009). Todavia, neste ensaio este fenómeno não se verificou, pelo que terá havido uma insuficiência de K administrado ao solo.

#### 4.4 Concentração de azoto e fósforo na solução do solo

##### *Azoto amoniacal*

Na Figura 4.13 constam os teores médios de azoto amoniacal determinados a partir das análises de realizadas à solução do solo. A análise estatística referente a este parâmetro pode ser consultada no anexo 7.2.

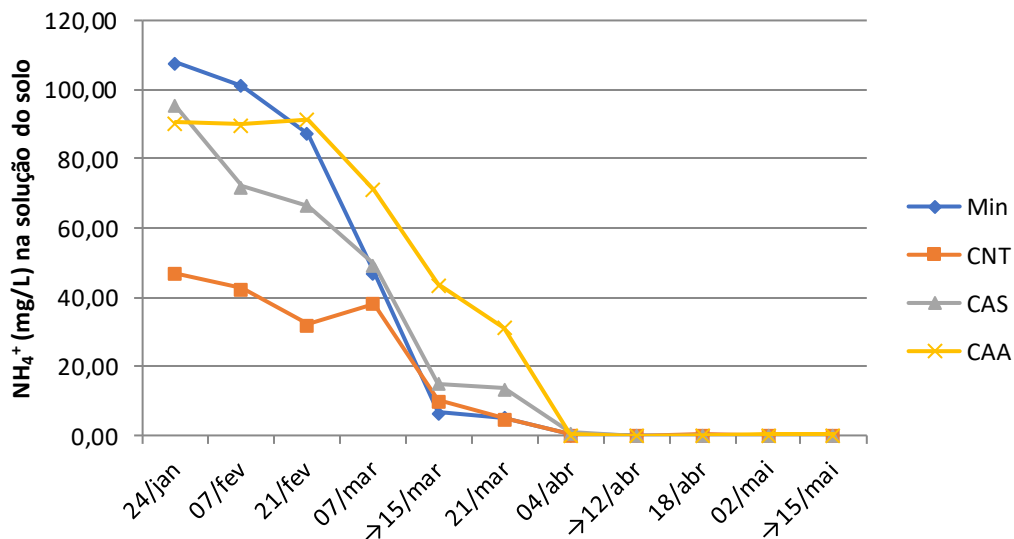


Figura 4.13 - Variação dos teores médios de azoto amoniacal na solução do solo, ao longo do ensaio. Destacado com (→) estão as datas da realização dos três cortes e consequentemente a adubação de cobertura nos dois primeiros.

Apesar de em todas as medições e modalidades ser visível uma diminuição no teor de azoto amoniacal, no caso do Min esta foi mais acentuada até ao 1º corte (dia 15 de março) e próximo do 1º corte atingiu valores semelhantes aos observados em CNT. Na solução do solo com aplicação de chorume acidificado com ácido sulfúrico verificou-se uma descida acentuada no teor deste parâmetro entre as primeiras amostragens até ao 1º corte.

A solução do solo com CAA manteve um período de estabilização inicial no teor de azoto amoniacal, sendo que a partir da terceira recolha (21 de fevereiro) até o 2º corte ocorre uma diminuição (Figura 4.13). Todavia, apenas na recolha anterior ao 2º corte (4 de abril), atingiu valores próximos das restantes modalidades no parâmetro em análise. De facto, a partir desta data, em todas as modalidades o teor de azoto amoniacal na solução do solo aproximou-se e chegou a zero (em alguns casos).

A presença de valores médios de  $\text{NH}_4^+$  na solução do solo nos tratamentos com aplicação dos chorumes acidificados durante mais tempo que nas restantes modalidades, comprovam o melhor potencial fertilizante da acidificação (Hjorth et al., 2015). Os valores determinados traduzem a disponibilidade de azoto amoniacal passível de ser nitrificado e posteriormente absorvido pelas plantas. Com efeito, estas modalidades apresentaram maior eficiência de exportação azotada.

### **Azoto nítrico**

Na Figura 4.14, constam as variações na concentração de azoto nítrico referentes à solução do solo. No que concerne às concentrações deste elemento na solução do solo, os valores que se observaram foram inferiores aos verificados relativamente ao azoto amoniacal.

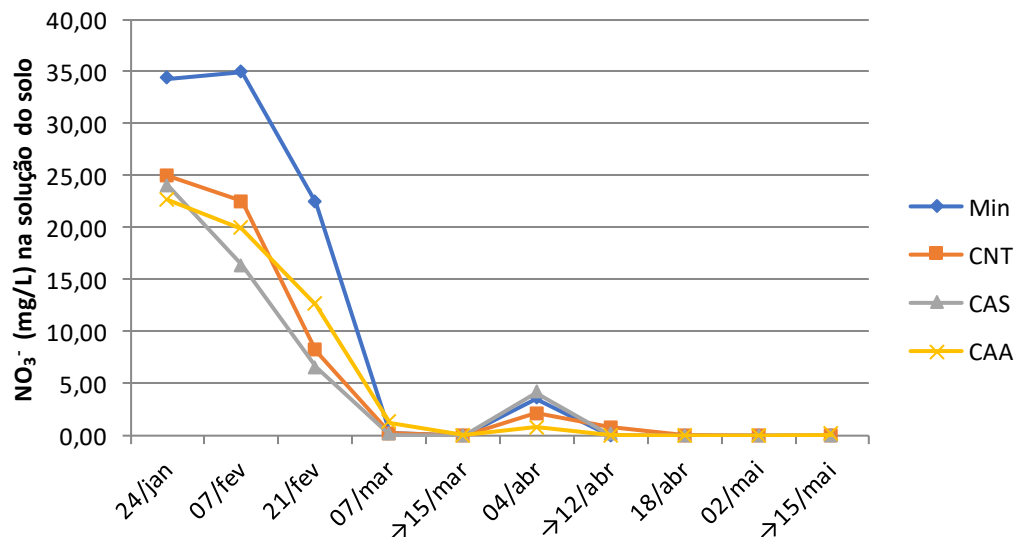


Figura 4.14 - Variação dos teores médios de azoto nítrico na solução do solo, ao longo do ensaio. Destacado com (→) estão as datas da realização dos três cortes e consequentemente a adubação de cobertura nos dois primeiros.

Macedo et al. (2013) reportaram que a aplicação de chorume acidificado não afeta a solução do solo, corroborando as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  observadas neste ensaio, visto não se terem verificado discrepâncias significativas entre as modalidades (anexo 7.2). Ainda

assim, foi notória uma nitrificação inicial maior por parte do tratamento com adubação mineral azotada.

No período posterior ao 2º corte, após ter sido realizada a adubação de cobertura azotada, o  $\text{NO}_3^-$  poderá ter sido absorvido pelas plantas, pelo que apenas se verificou um ligeiro pico na sua concentração. Por outro lado, face às condições climáticas propícias, as plantas mostraram um rápido crescimento foliar diário, sugerindo que o azoto nítrico era rapidamente absorvido.

Segundo Macedo et al. (2013), a melhor solução prevista para minimizar a concentração de nitratos no solo e assim evitar-se problemas ambientais e de acumulação nas culturas, passaria pela aplicação de chorume acidificado sem a mobilização do solo. Todavia, apesar de no presente ensaio o solo ter sido mobilizado para incorporação de chorumes, os resultados obtidos na concentração de azoto nítrico no solo aparentaram ser mínimos/nulos a partir de dia 7 de março (Figura 4.14). Deste modo, no caso de existirem condições favoráveis para a ocorrência de lixiviação a incorporação de chorume acidificado no solo não deverá contribuir para este fenómeno.

No início do ensaio, verificou-se nos solos aos quais se aplicou chorumes acidificados uma concentração de nitratos na solução do solo inferior à observada nas restantes modalidades. Este fenómeno pode ser o indício de que poderá ter ocorrido um atraso na nitrificação, pois no ponto anterior foi visível uma maior disponibilidade de azoto amoniacal e o mesmo não se verificou para os nitratos (Fangueiro et al., 2015a). O maior potencial fertilizante da acidificação (Hjorth et al., 2015) foi corroborado pelo aludido e pelas maiores exportações de N observadas nas plantas oriundas dos tratamentos CAS e CAA.

A reduzida disponibilidade de nitratos no solo pode ter sido o resultado das elevadas temperaturas e/ou de falta de água, levando a dificuldades na obtenção de amostra para análise e maior retenção da solução do solo por parte das raízes. Por conseguinte, no final do ensaio os teores de nitratos na solução do solo são próximos de zero, mas como verificado anteriormente as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  na matriz solo das diferentes modalidades não se mostram nulas.

## Fósforo

As concentrações de fósforo extraível na solução do solo determinadas constam na Figura 4.15, tendo sido observados valores bastante diminutos em todas as modalidades.

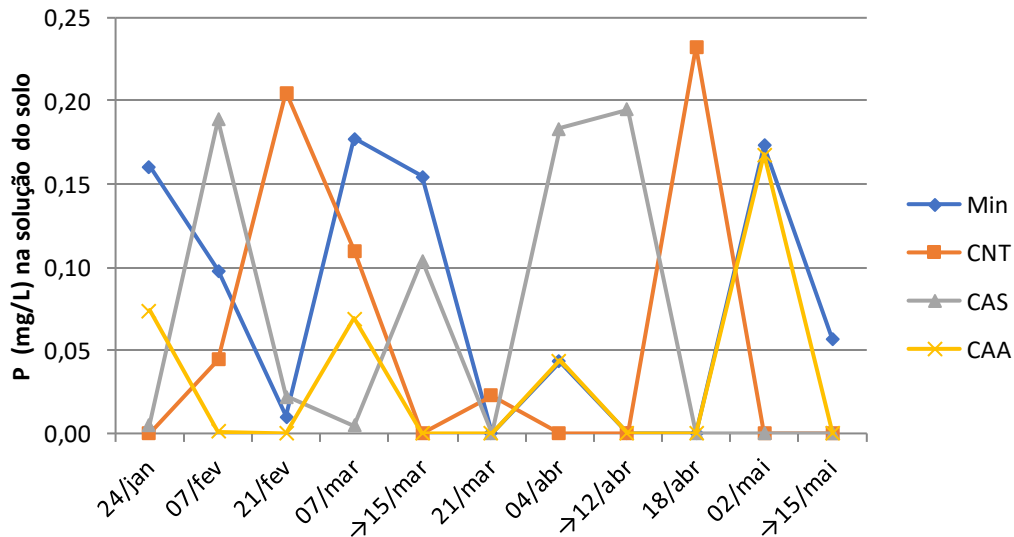


Figura 4.15 - Variação dos teores médios de fósforo na solução do solo, ao longo do ensaio. Destacado com (→) estão as datas da realização dos três cortes e consequentemente a adubação de cobertura nos dois primeiros.

As modalidades com aplicação de chorume não acidificado e acidificado com ácido sulfúrico, apresentaram concentrações iniciais de P na solução do solo nulas. No CNT o teor médio de P na solução do solo aumentou gradualmente, mantendo valores elevados por um período mais prolongado, enquanto que CAS mostrou um pico assim que se iniciou o ensaio e outro na altura do 1º corte.

Além do Min, o CAA, foi a outra modalidade cuja concentração de P na solução do solo diferiu de zero. Esta demonstrou ser a única modalidade em que se verificou no teor de  $P_{ext}$  na solução do solo um padrão. No CAA foi sempre visível um pico na concentração deste nutriente antes de cada corte, seguido de um período com valores nulos após cada um. Em solos aos quais se incorporou chorume acidificado com sulfato de alumínio, o desenvolvimento foliar das plantas aparentou reduzir a atuação do alumínio presente no solo sob o fósforo, tornando este último mais extraível. Assim com a realização de cada corte, a diminuição na biomassa de azevém, conduziu novamente à atuação do alumínio na retenção do P, tendo sido verificados períodos de valores nulos. No entanto, serão necessários mais

estudos similares para comprovar tais observações. Foi, ainda, notório um pico mais elevado antes do 3º corte no Min, CNT e CAA.

O tratamento Min apresentou o teor médio de P na solução do solo mais elevado no início do ensaio, coerente com os dados obtidos no capítulo 4.3. A partir da amostragem de 21 de março, o Min passou a ter um comportamento semelhante à modalidade CAA. Posteriormente ao 2º corte os teores de P atingiram valores de zero nos solos com fertilização fosfatada mineral, o que poderá indiciar o esgotamento do P disponível na solução do solo para as plantas. No período precedente ao 3º corte observou-se um grande crescimento no teor deste elemento na solução do solo, que diminui no final do ensaio. Ressalte-se que Min foi a única modalidade cujo valor médio de P na solução do solo, no final do ensaio diferiu de zero, sugerindo que houve, de facto, uma carência de P disponível para as plantas.

A discrepância de valores entre a concentração de P na solução de solo e a concentração de P extraível no solo sugere que as seringas de Rhizon utilizadas para a recolha de solução de solo poderão ter adsorvido parte do P.

A aplicação do sulfato de alumínio pode levar à libertação de alumínio no solo, causando toxicidade às plantas. Um dos primeiros efeitos nocivos é o atrofiamento do crescimento radicular, suscitando a limitação na absorção de água e de nutrientes (Luz Mora *et al.*, 2017). Os resultados obtidos na concentração de P na solução do solo no tratamento CAA, parecem demonstrar uma diminuição na disponibilidade deste elemento para as plantas. Contudo não se manifestaram quaisquer efeitos nocivos por parte do alumínio no crescimento destas, exceto no período precedente ao 1º corte com a aplicação de chorume acidificado com sulfato de alumínio, no qual se verificou a menor produção de matéria verde e menor concentração de P na solução do solo.

É necessário algum cuidado com a aplicação de chorumes acidificados em solos que contenham algum P, pois a acidificação conduz ao aumento da fração lábil do P do chorume e consequentemente este torna-se mais suscetível de ser lixiviado, tal como referido por (Roboredo *et al.*, 2012). De acordo com os mesmos autores, 90% do P lixiviado provém do P dissolvido e pode resultar na eutrofização. Uma solução adotada é a utilização de sulfato de alumínio, que formando compostos de alumínio insolúveis com fósforo diminui os riscos de poluição. A utilização de CAA não deverá contribuir para a poluição dos lençóis de água

(Regueiro et al., 2016a), pois foi a modalidade que menor P na solução do solo apresentou e em situações favoráveis à ocorrência de lixiviação não deverá contribuir para este fenómeno.

## 5 Síntese e conclusões

A utilização de resíduos orgânicos, tais como o chorume, é uma prática bastante antiga na agricultura e hoje em dia estão claramente identificados os efeitos ambientais associados à sua aplicação. Uma das grandes vantagens da acidificação do chorume é o facto de permitir a redução da emissão de amoníaco.

O presente ensaio incidiu sobre a fração de fósforo disponível para as plantas e na determinação dos efeitos da aplicação de chorume acidificado sob esta fração, verificando se os restantes parâmetros, tais como os teores de azoto amoniacal e nítrico, potencializam o seu poder fertilizante.

O uso de chorume bovino não tratado proporcionou as menores produções de azevém independentemente da disponibilidade de nutrientes no solo. Para se recorrer a este efluente como um corretivo orgânico, será necessário a utilização da acidificação para aumentar o potencial fertilizante do chorume. Será necessário atender ao pH do solo, pois a acidificação poderá ter repercussões no pH final do solo.

A concentração de azoto amoniacal na solução do solo, assim como os valores médios de azoto nos solos com aplicação de chorumes acidificados mostram os efeitos destes no aumento da disponibilidade deste elemento. A acidificação do chorume conduziu a teores de azoto nítrico na solução do solo inferiores aos do tratamento com chorume não tratado. Esta metodologia, permitiu, ainda, obter eficiências de utilização face ao azoto amoniacal aplicado no solo superiores a 90% do N aplicado no solo, comprovando o potencial fertilizante do chorume acidificado.

No que concerne aos valores médios de fósforo extraível no solo, foram visíveis diferenças significativas entre as modalidades ensaiadas. Nas amostragens do ensaio de incubação verificou-se uma maior disponibilidade de fósforo no caso do adubo mineral e do chorume não acidificado. Contudo, a exportação de fósforo pelas plantas das modalidades com chorume acidificado com ácido sulfúrico mostrou um valor médio semelhante ao observado com o uso de adubo mineral e com igual eficiência de exportação face ao aplicado no solo. Assim, a utilização de ácido sulfúrico pode não proporcionar os mesmos níveis de fósforo extraível no



solo, mas este nutriente pode encontrar-se mais disponível sob a forma de ortofosfatos, razão pela qual se verifica a melhor eficiência de exportação do mesmo por parte das plantas.

Com um comportamento antagónico ao ácido sulfúrico, o sulfato de alumínio conduziu a uma concentração de P extraível no solo com método do  $\text{CaCl}_2$  (no final do ensaio) superior às restantes modalidades. Como ao longo dos cortes se verificou menores concentrações de P nas plantas de azevém e ao longo das amostragens no ensaio de incubação se obtiveram menores concentrações de P extraível em relação às restantes modalidades, conclui-se que a aplicação de chorume acidificado com sulfato de alumínio condiciona a disponibilidade de fósforo. Contudo como observado no final do ensaio, observaram-se maiores concentrações de fósforo extraível no solo dos vasos, infere-se assim, que quando se recorre à acidificação com sulfato de alumínio poderá verificar-se uma retenção temporária de P e, consequentemente, a sua libertação mais lenta para a cultura instalada ou cultura seguinte (no caso de sistemas com duas culturas anuais).

A utilização de sulfato de alumínio como aditivo na acidificação do chorume pode ser benéfica para o ambiente, pois reduz a concentração de fósforo na solução do solo e, consequentemente a sua lixiviação (quando existam condições para a sua ocorrência). Em suma, apesar das diferenças obtidas entre o uso dos dois aditivos acidificantes, o sulfato de alumínio poderá ser uma alternativa à utilização do ácido sulfúrico na acidificação. Todavia, quando se realiza a adubação de cobertura nos vasos onde for aplicado chorume acidificado com sulfato de alumínio, terá que ser tido em conta o fósforo retido na recomendação de fertilização da cultura.

A acidificação do chorume mostrou ser bastante eficiente em termos produtivos, quer em matéria verde quer em matéria seca, face ao uso de adubo mineral e de chorume bovino não tratado. No respeitante às concentrações de cálcio, magnésio e potássio nas plantas não se verificaram quaisquer diferenças entre as modalidades. A acidificação com ácido sulfúrico beneficiou a exportação de P por parte da planta, conduzindo ao aumento das produções de matéria verde e matéria seca e a constituição nutricional das plantas é melhorada em termos de azotados e fosfatados, exceto quando se utiliza o sulfato de alumínio que apenas se melhora o N. Assim, a qualidade da pastagem produzida deverá sofrer uma melhoria com a aplicação de chorume acidificado, pois o aumento no teor de azoto conduz à melhoria de

proteína bruta do azevém e o incremento no teor de fósforo pode conduzir ao equilíbrio no rácio P:Ca essencial para o bom desenvolvimento ósseo dos animais.

Em ensaios futuros, poderá ser equacionada uma adubação de cobertura que englobe os macronutrientes principais, considerando também o fósforo e potássio e não apenas o azoto, a fim de evitar quaisquer carências nutricionais.

Quando se considera acidificar o chorume, não se pode menosprezar que tal requer o manuseamento de ácidos e que só deverá ser realizado por pessoas com formação. Contudo, os benefícios ambientais e produtivos associados à acidificação tornam este processo bastante importante para a agricultura. Todavia, é necessário ter em conta que esta metodologia requer tempo para atuar nas culturas, tendo sido essencial a realização de um primeiro corte para se tirar partido dos benefícios produtivos da acidificação.

A abordagem utilizada na amostragem da solução do solo demonstrou ser pouco eficiente e deverá ser utilizada outra metodologia, por exemplo a utilização de vasos que permitam a recolha de lixiviados ou, poderá ser necessária a utilização de outro tipo de solo, tal como um solo arenoso.

Para além dos aspetos já referidos, a inclusão de leguminosas (ou inseridas em consociações) como plantas indicadoras teria interesse em estudos futuros, dado o diferente comportamento que apresenta relativamente à nutrição azotada e fosfatada.

Pela pouca informação relativa à disponibilidade de fósforo quando se aplica chorume acidificado, este tema requererá maior aprofundamento. Os resultados obtidos foram oriundos de um único tipo de solo, franco-argiloso, não traduzindo um comportamento replicável para todos os solos quando se aplica chorume acidificado. Em estudos futuros deverão ser incluídos outros tipos de solos, e verificar se se observa o mesmo comportamento demonstrado pelo chorume acidificado, especialmente pelo sulfato de alumínio. Por outro lado, podem ser considerados outros aditivos na acidificação do chorume que não englobem compostos com alumínio ou ferro que condicionam a disponibilidade de fósforo e que não sejam ácidos fortes, como o ácido sulfúrico que requer bastantes cuidados no seu manuseamento.

## 6 Referências bibliográficas

### Bibliografia

- Anderson, N., Strader, R., Davidson, C., 2003. Airborne reduced nitrogen: Ammonia emissions from agriculture and other sources. *Environ. Int.* 29, 277–286. doi:10.1016/S0160-4120(02)00186-1
- Bergmann, W., 1992. Nutricional Disorders of plants. Gustav Fischer, p. 386.
- Bilici Baskan, M., Pala, A., 2010. A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate. *Desalination* 254, 42–48. doi:10.1016/j.desal.2009.12.016
- Blake-Kalff, M.M.A., Harrison, K.R., Hawkesford, M.J., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 1998. Distribution of sulfur within oilseed rape leaves in response to sulfur deficiency during vegetative growth. *Plant Physiol.* 118, 1337–44. doi:10.1104/PP.118.4.1337
- Canfield, D.E., Kristensen, E., Thamdrup, B., 2005. The Phosphorus Cycle. *Adv. Mar. Biol.* 48, 419–440. doi:10.1016/S0065-2881(05)48011-6
- Cavanagh, A., Gasser, M.O., Labrecque, M., 2011. Pig slurry as fertilizer on willow plantation. *Biomass and Bioenergy* 35, 4165–4173. doi:10.1016/j.biombioe.2011.06.037
- Cherney, J.H., Cherney, D.J.R., 1998. Grass for Dairy Cattle. CABI Publishing, Cambridge.
- Código das Boas Práticas Agrícolas, 1997. . Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.
- Cote, D., Ndayegamiye, A., 1989. Cation on soil chemical and biological properties. *Can. J. Soil Sci.* 69, 39–47.
- Dai, X.R., Blanes-Vidal, V., 2013. Emissions of ammonia, carbon dioxide, and hydrogen sulfide from swine wastewater during and after acidification treatment: Effect of pH, mixing and aeration. *J. Environ. Manage.* 115, 147–154. doi:10.1016/j.jenvman.2012.11.019
- De Luz, M., Mora, Demanet, R., Acuña, J.J., Viscardi, S., Jorquera, M., Rengel, Z., Durán, P., 2017. Aluminum-tolerant bacteria improve the plant growth and phosphorus content in ryegrass grown in a volcanic soil amended with cattle dung manure. *Appl. Soil Ecol.* 115, 19–26. doi:10.1016/j.apsoil.2017.03.013
- De Varennes, A., 2003. Produtividade dos solos e ambiente. Escolar Editora, Lisboa.

- Decreto-lei nº 81/2013, 2013. . Ministério Da Agricultura , Do Mar , Do Ambiente e Do Ordenamento do Território, Portugal.
- Egnér, H., Riehm, H., Domingo, W., 1960. Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor und Kaliumbestimmung. K. Lantbrukshögskolan Ann. 26, 199–215.
- ENEAPAI, 2007. Estratégia Nacional para os Efluentes Agro - Pecuários e Agro - Industriais. Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional (ed.).
- Eriksen, J., Sorensen, P., Elsgaard, L., 2008. The fate of sulfate in acidified pig slurry during storage and following application to cropped soil. J. Environ. Qual. 37, 280–286. doi:10.2134/jeq2007.0317
- Fangueiro, D., Coutinho, J., Borges, L., Cabral, F., Vasconcelos, E., 2013. Nitrogen and carbon availability of liquid and solid fractions of pig slurry obtained using different separation technologies. Biol. Fertil. Soils 50, 333–341. doi:10.1007/s00374-013-0861-z
- Fangueiro, D., Hjorth, M., Gioelli, F., 2015a. Acidification of animal slurry– a review. J. Environ. Manage. 149, 46–56. doi:10.1016/j.jenvman.2014.10.001
- Fangueiro, D., Ribeiro, H.M., Vasconcelos, E., Coutinho, J., Cabral, F., 2012. Influence of animal slurries composition and relative particle size fractions on the C and N mineralization following soil incorporation. Biomass and Bioenergy 47, 50–61. doi:10.1016/j.biombioe.2012.10.003
- Fangueiro, D., Surgu, S., Fraga, I., Vasconcelos, E., 2015b. Acid Treatment of animal slurries: potential and limitations, em: international Fertiliser Society 775. United Kingdom, p. 24.
- Fangueiro, D., Surgu, S., Napier, V., Menaia, J., Vasconcelos, E., Coutinho, J., 2014. Impact of slurry management strategies on potential leaching of nutrients and pathogens in a sandy soil amended with cattle slurry. J. Environ. Manage. 146, 198–205. doi:10.1016/j.jenvman.2014.07.027
- Freixial, R.M.C., Barros, J.F.C., 2012. Pastagens, em: Universidade de Évora (Ed.), Noções Básicas de Agricultura e Tecnologia do Solo e das Culturas. pp. 6–28.
- Grusak, M.A., 2002. Plant macro- and micronutrient minerals. eLS 1–5. doi:10.1038/npg.els.0001306
- Hannaway, D., Fransen, S., Cropper, J., M. Teel, M.C., Griggs, T., Halse, R., Hart, J., Cheeke,

- P., Hansen, D., Klinger, R., Lane, W., 1999. Annual Ryegrass 1–20.
- Hanson, W.C., 1950. The photometric determination of phosphorus in fertilizers using the phosphovanado-molybdate complex. *Sci. food Agric.* 1, 172–173. doi:10.1002/jsfa.2740010604
- He, Z., Pagliari, P.H., Waldrip, H.M., 2016. Applied and Environmental Chemistry of Animal Manure: A Review. *Pedosphere* 26, 779–816. doi:10.1016/S1002-0160(15)60087-X
- Hjorth, M., Cocolo, G., Jonassen, K., Abildgaard, L., Sommer, S.G., 2015. Continuous in-house acidification affecting animal slurry composition. *Biosyst. Eng.* 132, 56–60. doi:10.1016/j.biosystemseng.2015.02.009
- Horta, M.C., Torrent, J., 2010. Dinâmica do Fósforo no Solo Perspectiva Agronômica e Ambiental. IPCB, Castelo Branco.
- Houba, V.J.G., Temminghoff, E.J.M., Gaikhorst, G.A., van Vark, W., 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31, 1299–1396. doi:10.1080/00103620009370514
- INE, I.N. de E., 2014. Inquérito à Estrutura das Explorações Agrícolas 2013 2013, 56.
- Júnior, J.Q. de O., Jesus, E. da C., Lisboa, F.J., Berbara, R.L.L., Faria, S.M. de, 2017. Nitrogen-fixing bacteria and arbuscular mycorrhizal fungi in *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) Macbr. *Brazilian J. Microbiol.* 48, 95–100. doi:10.1016/j.bjm.2016.10.013
- Kai, P., Pedersen, P., Jensen, J.E., Hansen, M.N., Sommer, S.G., 2008. A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions. *Eur. J. Agron.* 28, 148–154. doi:10.1016/j.eja.2007.06.004
- Kalra, P.Y., 1998. Handbook of Reference Methods for Plant Analysis, em: Crop Science. pp. 75–83. doi:10.2135/cropsci1998.0011183X003800060050x
- Lee, W., Westerhoff, P., 2006. Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. *Water Res.* 40, 3767–3774. doi:10.1016/j.watres.2006.08.008
- Lopes, V., Nogueira, A., Fernandes, A., 2006. Cultura de azevém anual. *Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.*
- Maathuis, F.J., 2009. Physiological functions of mineral macronutrients. *Curr. Opin. Plant Biol.* 12, 250–258. doi:10.1016/j.pbi.2009.04.003
- Macedo, S., Ernesto, V., Sabrina, S., João, C., Ajuda, T., 2013. Effects of soil application

- techniques and cattle slurry pre-treatment on NH<sub>3</sub> emissions and soil solution composition – a pot experiment . 1, 2–5.
- Marschener, H., 1986. Mineral Nutrition in higher plants. The Greystone Press.
- Martí, F.B., Muñoz, J.R., 1957. Flame Photometry: A Manual of Methods and Applications. Elsevier.
- McLean, E.O., 1982. Soil pH and lime requirement. Methods soil Anal. Part 2. Chem. Microbiol. Prop. 9, 199–223. doi:10.2134/agronmonogr9.2.2ed.c12
- Miller, A.P., Arai, Y., 2017. Effects of extraction time and phosphorus speciation on soil test phosphorus data: A case study of Illinois agricultural soils. Geoderma 305, 62–69. doi:10.1016/j.geoderma.2017.05.043
- Moraes, J., Rabelo, N., 1986. Um método simples para a digestão de amostras de plantas. Ministério da Agricultura Brasileira.
- Moreira, N., 2002. Agronomia das Forragens e Pastagens, Sector Edi. ed. Serviços gráficos da UTAD, Vila Real.
- Mulvaney, P., 1996. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. Langmuir 12, 788–800. doi:10.1021/la9502711
- Ndegwa, P.M., Hristov, A.N., Arogo, J., Sheffield, R.E., 2008. A review of ammonia emission mitigation techniques for concentrated animal feeding operations. Biosyst. Eng. 100, 453–469. doi:10.1016/j.biosystemseng.2008.05.010
- Njinga, R.L., Moyo, M.N., Abdulmalik, S.Y., 2013. Analysis of Essential Elements for Plants Growth Using Instrumental Neutron Activation Analysis 2013.
- Oliveiras, Q., Nacional, E., 2009. Caracterização e evolução da pecuária entre os recenseamentos agrícolas de 1989 E 2009. Agric. Present. , um Proj. com Futur. 4.
- Parlamento Europeu e Conselho, 2002. Regulamento CE 1774/2002 50, 1–54.
- Petersen, J., Lemming, C., Rubæk Gitte, H., Sørensen, P., 2013. Side-band injection of acidified cattle slurry as starter P-fertilization for maize seedlings 1, 6–9.
- Portaria 631, 2009. . Ministérios Do Ambiente , Do Ordenamento Do Território E Do Desenvolvimento Regional E Da Agricultura , Do Desenvolvimento Rural.
- Quelhas dos Santos, J., 2015. Fertilização - Fundamentos da utilização de adubos e corretivos. Pubindústrias, porto.
- Regueiro, I., Coutinho, J., Fanguero, D., 2016a. Alternatives to sulfuric acid for slurry

- acidification: Impact on slurry composition and ammonia emissions during storage. *J. Clean. Prod.* 131, 296–307. doi:10.1016/j.jclepro.2016.05.032
- Regueiro, I., Pociask, M., Coutinho, J., Fanguero, D., 2016b. Animal Slurry Acidification Affects Particle Size Distribution and Improves Separation Efficiency. *J. Environ. Qual.* 45, 1096. doi:10.2134/jeq2015.07.0403
- Roboredo, M., Fanguero, D., Lage, S., Coutinho, J., 2012. Phosphorus dynamics in soils amended with acidified pig slurry and derived solid fraction. *Geoderma* 189–190, 328–333. doi:10.1016/j.geoderma.2012.06.030
- Shafqat, M.N., Pierzynski, G.M., 2013. Soil test phosphorus dynamics in animal waste amended soils: Using P mass balance approach. *Chemosphere* 90, 691–698. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.09.050
- Sorensen, P., Eriksen, J., 2009. Effects of slurry acidification with sulphuric acid combined with aeration on the turnover and plant availability of nitrogen. *Agric. Ecosyst. Environ.* 131, 240–246. doi:10.1016/j.agee.2009.01.024
- Sridevi, M., Mallaiah, K. V., 2009. Phosphate solubilization by *Rhizobium* strains. *Indian J. Microbiol.* 49, 98–102. doi:10.1007/s12088-009-0005-1
- Tilman, D., Balzer, C., Hill, J., Befort, B.L., 2011. Global food demand and the sustainable intensification of agriculture. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108, 20260–20264. doi:10.1073/pnas.1116437108
- Van der Bom, F., Magid, J., Jensen, L.S., 2017. Long-term P and K fertilisation strategies and balances affect soil availability indices, crop yield depression risk and N use. *Eur. J. Agron.* 86, 12–23. doi:10.1016/j.eja.2017.02.006
- Webb, J., Pain, B., Bittman, S., Morgan, J., 2010. The impacts of manure application methods on emissions of ammonia, nitrous oxide and on crop response-A review. *Agric. Ecosyst. Environ.* 137, 39–46. doi:10.1016/j.agee.2010.01.001
- Xxv, V., 2002. 1 ° CONGRESSO NACIONAL Instituto Superior de Agronomia XXV.

### Web Bibliografia

INE (2009). Distribuição das explorações agrícolas que produzem estrume e/ou chorume (%). – (18 de agosto de 2017) Obtido de [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_indicadores&indOcorrCod=0005815&contexto=bd&selTab=tab2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0005815&contexto=bd&selTab=tab2)

INE (2016). Efetivo Bovino por localização geográfica - (18 de agosto de 2017) Obtido de [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_indicadores&indOcorrCod=0000543&contexto=bd&selTab=tab2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0000543&contexto=bd&selTab=tab2)



## 7 Anexos

### 7.1 Potássio e fósforo extraíveis pelo método de Egnér-Riehm

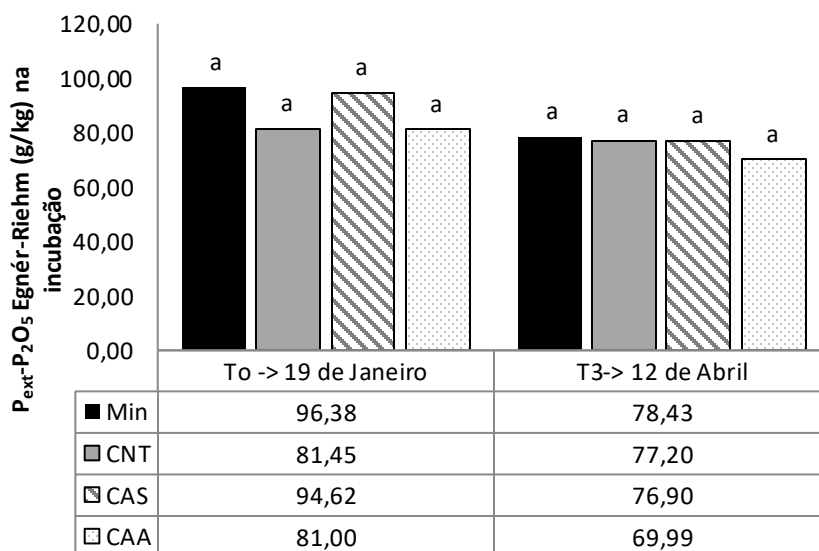


Figura 7.1- Variação dos valores de fósforo extraível pelo método de Egnér-Riehm no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

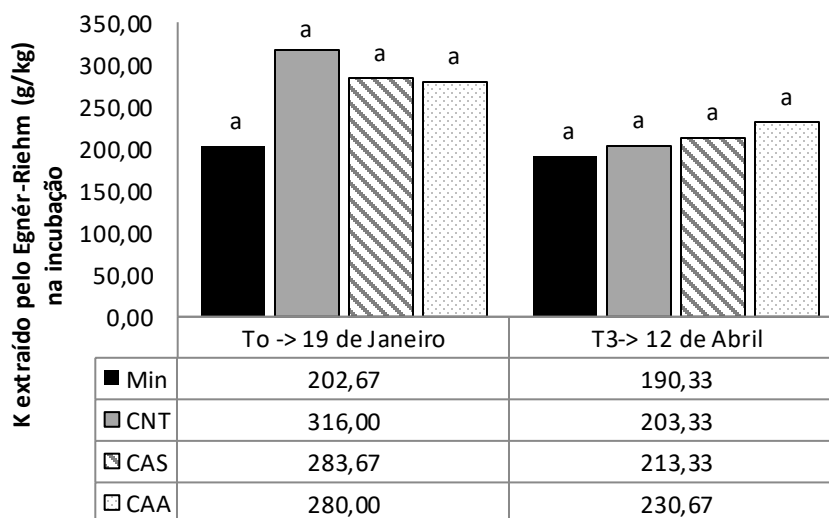


Figura 7.2- Variação dos valores de potássio extraível pelo método de Egnér-Riehm no solo ao longo da incubação nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 3 repetições. Para cada data, valores com letras diferentes são estatisticamente diferente à  $P < 0,05$ .

## 7.2 Análise estatística dos dados recolhidos na solução de solo

Quadro 7.1 - Variação dos valores de azoto amoniacal na solução do solo nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 4 repetições.

Dia	Modalidade			
	Min	CNT	CAS	CAA
24/jan	*a107,94 <sup>a</sup>	46,85 <sup>a</sup>	95,29 <sup>a</sup>	90,36 <sup>b</sup>
07/fev	101,13 <sup>a</sup>	42,43 <sup>c</sup>	71,97 <sup>b</sup>	90,05 <sup>a</sup>
21/fev	87,42 <sup>ab</sup>	31,94 <sup>c</sup>	66,63 <sup>b</sup>	91,32 <sup>a</sup>
07/mar	47,13 <sup>ab</sup>	38,01 <sup>ab</sup>	49,56 <sup>b</sup>	71,00 <sup>a</sup>
15/mar	6,52 <sup>b</sup>	10,11 <sup>b</sup>	15,12 <sup>b</sup>	43,63 <sup>a</sup>
21/mar	5,13 <sup>b</sup>	4,94 <sup>b</sup>	13,69 <sup>ab</sup>	31,13 <sup>a</sup>
04/abr	0,20 <sup>a</sup>	0,34 <sup>a</sup>	0,76 <sup>a</sup>	0,37 <sup>a</sup>
12/abr	0,00 <sup>a</sup>	0,01 <sup>a</sup>	0,09 <sup>a</sup>	0,11 <sup>a</sup>
18/abr	0,10 <sup>a</sup>	0,14 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,01 <sup>a</sup>
02/mai	0,05 <sup>a</sup>	0,01 <sup>a</sup>	0,07 <sup>a</sup>	0,16 <sup>a</sup>
15/mai	0,37 <sup>a</sup>	0,13 <sup>a</sup>	0,23 <sup>a</sup>	0,30 <sup>a</sup>

\*a Em cada linha, valores seguidos da mesma letra não são estatisticamente diferentes ( $P < 0,05$ ).

Quadro 7.2 - Variação dos valores de azoto nítrico na solução do solo nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 4 repetições.

Dia	Modalidade			
	Min	CNT	CAS	CAA
24/jan	*a34,38 <sup>a</sup>	25,00 <sup>a</sup>	24,07 <sup>a</sup>	22,68 <sup>a</sup>
07/fev	34,98 <sup>a</sup>	22,50 <sup>b</sup>	16,39 <sup>b</sup>	19,97 <sup>b</sup>
21/fev	22,48 <sup>a</sup>	8,18 <sup>b</sup>	6,61 <sup>b</sup>	12,62 <sup>b</sup>
07/mar	0,25 <sup>b</sup>	0,22 <sup>b</sup>	0,12 <sup>b</sup>	1,30 <sup>a</sup>
15/mar	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,01 <sup>a</sup>
04/abr	3,58 <sup>a</sup>	2,15 <sup>a</sup>	4,13 <sup>a</sup>	0,79 <sup>a</sup>
12/abr	0,00 <sup>a</sup>	0,75 <sup>a</sup>	0,12 <sup>a</sup>	0,04 <sup>a</sup>
18/abr	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,06 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>
02/mai	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>
15/mai	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,07 <sup>a</sup>

\*a Em cada linha, valores seguidos da mesma letra não são estatisticamente diferentes ( $P < 0,05$ ).

Quadro 7.3 - Variação dos valores de fósforo na solução do solo nas quatro modalidades ensaiadas. Valores médios de 4 repetições.

Dia	Modalidade			
	Min	CNT	CAS	CAA
<b>24/jan</b>	<sup>a</sup> 0,16 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,01 <sup>a</sup>	0,07 <sup>a</sup>
<b>07/fev</b>	0,10 <sup>ab</sup>	0,04 <sup>b</sup>	0,19 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>
<b>21/fev</b>	0,01 <sup>b</sup>	0,21 <sup>a</sup>	0,02 <sup>b</sup>	0,00 <sup>b</sup>
<b>07/mar</b>	0,18 <sup>a</sup>	0,11 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>
<b>15/mar</b>	0,15 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>	0,10 <sup>ab</sup>	0,00 <sup>b</sup>
<b>21/mar</b>	0,00 <sup>a</sup>	0,02 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>
<b>04/abr</b>	0,04 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,18 <sup>a</sup>	0,04 <sup>a</sup>
<b>12/abr</b>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,19 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>
<b>18/abr</b>	0,00 <sup>a</sup>	0,23 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>
<b>02/mai</b>	0,17 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,17 <sup>a</sup>
<b>15/mai</b>	0,06 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>	0,00 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Em cada linha, valores seguidos da mesma letra não são estatisticamente diferentes (P < 0,05).